



Caracterização Física e Química da Pólvora

Luís Carlos Rodrigues Vermelho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Mecânica

Júri

Presidente: Professor Doutor Mário Manuel Gonçalves da Costa

Orientador: Professor Doutor Edgar Caetano Fernandes

Co-Orientador: Professora Doutora Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Arguente: Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira

Vogal: Tenente Coronel Eng. MAT João Paulo Barreiros Pereira da Silva

Outubro de 2012

Agradecimentos

Manifesto os mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que contribuíram para este trabalho, com especial referência:

Ao meu orientador científico, o Professor Doutor Edgar Caetano Fernandes, por todo o apoio, todos os conselhos, opiniões, disponibilidade, confiança, motivação e todo o conhecimento científico que me transmitiu ao longo deste trabalho e sobretudo pela paciência que teve comigo.

À minha co-orientadora científica, Professora Doutora Fernanda Margarido, por todos os conselhos sábios, opiniões, motivação, confiança que me impôs na realização deste trabalho e também pelo conhecimento científico que adquiri ao nível dos materiais.

Ao Professor Doutor Carlos Nogueira, pela disponibilidade, pelo conhecimento transmitido, opiniões e acompanhamento na realização de procedimentos para a realização deste trabalho.

Ao meu director de curso, o Tenente-Coronel Eng. MAT João Paulo Barreiros Pereira da Silva, pelo apoio prestado, ajuda na resolução de qualquer problema e pela motivação dada durante a realização do trabalho.

Ao Professor Doutor José Borges, pela disponibilidade, pelo conhecimento transmitido, opiniões e a grande vontade de querer ajudar qualquer que fosse a situação.

Ao pessoal que trabalha no IN⁺, pela ajuda e colaboração que disponibilizaram, contribuindo para a realização deste trabalho.

À Academia Militar, por toda a formação ministrada desde o primeiro dia que entrei nesta casa, contribuindo para o homem que hoje sou.

Aos meus camaradas e amigos do curso de Material, Transmissões e Engenharia Militar, por todo o apoio e amizade não só neste trabalho mas ao longo da vida.

Ao Nelson Capela, a minha parelha, por todo o apoio, paciência, camaradagem, amizade, disponibilidade e pela ajuda para comigo desde o primeiro dia em que juntos abraçámos esta carreira.

À minha família. Pai, mãe, irmã e avós por todo o amor, fé, confiança. Por tudo o que fizeram por mim e por estarem sempre presentes em todos os momentos da minha vida.

À Cláudia de Jesus Silva, a minha namorada, melhor amiga e o meu grande amor. Pela paciência que tem para comigo, por me apoiar em qualquer momento e por ser o meu pilar e a minha fonte de equilíbrio.

Resumo

O presente trabalho consiste na caracterização física e química da pólvora. Esta caracterização foi realizada para alguns tipos de pólvora, com o objetivo de se poder empregar este tipo de material noutros âmbitos, que não seja só nas Forças Armadas, nomeadamente, no armamento.

A caracterização física abrangeu, essencialmente, a caracterização morfológica das amostras tal-qual, nomeadamente, as pólvoras multi-perfurada, tubular, tubular (rocket), cilíndrica, esférica, lamelar, em fita e a pólvora negra. A técnica utilizada foi a observação através de uma lupa estereoscópica. Após a combustão, foi utilizado o microscópio eletrónico de varrimento.

A caracterização química foi realizada no âmbito da análise química elementar, e também no âmbito da combustão, às condições atmosféricas. Na análise química elementar, foram estudadas a pólvora multi-perfurada, tubular, tubular rocket e em fita, por intermédio da espectrometria de fluorescência de raios-X - dispersão de energia e por espectrometria de absorção atómica de chama. No âmbito da combustão, foram estudadas a taxa de queima e a velocidade de propagação de chama, nas amostras de pólvora multi-perfurada e a pólvora de fita, através de técnicas de medição de massa e de visualização de chama.

Na discussão de resultados constatou-se que a maioria dos tipos de pólvora estudados pertencem ao grupo dos propelentes de base dupla. Apesar da variabilidade entre amostras, verificou-se que o principal elemento comum é o chumbo. Quanto à taxa de queima, esta apresenta uma evolução aproximadamente linear em todas as amostras. Foi, ainda, apresentada uma velocidade de propagação de chama característica para os dois tipos de pólvora estudados, tendo sido estabelecida para a pólvora multi-perfurada uma velocidade $S_R = 1,1$ mm/s, para em fita, $S_R = 6,0$ mm/s.

Palavras chave: Pólvora; Espectrometria; Taxa de queima; Velocidade de propagação de chama;

Abstract

This work aims the physical and chemical characterization of gunpowder. This characterization was performed for some types of gunpowder, in order of being able to employ this material in other areas, which is not only in the military, particularly in the arms.

Physical characterization covered, mainly, the morphological characterization of the samples such-which, namely, multi-perforated, tubular, tubular (rocket), cylindrical, spherical, lamellar, black gunpowder, and gunpowder on tape. The technique used was the observation through a stereoscope. After combustion, it was used the scanning electron microscope.

The chemical characterization was based on the chemical analysis, and also, on the study of combustion, at atmospheric conditions. In chemical analysis, the samples of multi-perforated gunpowder, tubular rocket gunpowder, tubular gunpowder and gunpowder on tape were studied with energy-dispersion X-ray fluorescence spectrometry and flame atomic absorption spectrometry. In the combustion, we studied the burning rate and the propagation velocity of flame, in samples of multi-perforated powder and gunpowder on tape, through techniques of measurement of mass and flame visualization.

In the discussion of results, it was established that most types of studied gunpowder belongs to the group of double base propellants. Despite the variability among samples, it was found that the main common element is lead. In the study of combustion, the burning rate presents a roughly linear evolution, in all samples. It was also presented a propagation velocity of flame, which is characteristic for the two types of studied gunpowder. It has been established for the powder multiperforated, $S_R = 1,1$ mm/s, and for the powder to tape, $S_R = 6.0$ mm/s.

Key words: Gunpowder; Spectrometry; Burning rate; Propagation velocity of flame.

Conteúdo

Agradecimentos	II
Resumo	IV
Abstract	VI
Lista de Tabelas	X
Lista de Figuras	XIII
Nomenclatura	XIV
1 Introdução	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Apresentação do problema	1
1.3 Objetivo	2
1.4 Estrutura do Trabalho	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Introdução	3
2.2 Classificação da Pólvora	4
2.2.1 Pólvora de Base Simples	5
2.2.2 Pólvora de Base Dupla	5
2.2.3 Pólvora de Base Tripla	5
2.3 Características da Pólvora	6
3 Técnicas Experimentais	7
3.1 Metodologia do Trabalho	7
3.2 Caracterização da Pólvora	8
3.2.1 Caracterização Morfológica	8
3.2.2 Caracterização Química	9
3.3 Combustão da Pólvora	13
3.3.1 Caracterização da Taxa de Queima	13
3.3.2 Técnicas de Visualização de Chama	14

4	Apresentação e Discussão de Resultados	15
4.1	Amostras estudadas	15
4.2	Caracterização Morfológica	16
4.3	Caracterização Química Elementar	19
4.4	Massa Volúmica	22
4.5	Caracterização da Combustão	24
4.5.1	Taxa de Queima	24
4.5.2	Apresentação do Modelo de Queima	27
4.5.3	Velocidade de Propagação de Chama	30
4.5.4	Apresentação dos resultados da combustão	35
4.6	Caracterização Morfológica após queima	39
5	Conclusões e trabalho futuro	43
	Referências	46

Lista de Tabelas

4.1	Descrição das amostras estudadas.	15
4.2	Condições operacionais	21
4.3	Composição química elementar das diferentes amostras	22
4.4	Dimensões típicas da pólvora multi-perfurada.	23
4.5	Dimensões típicas da pólvora de fita.	23
4.6	Valores típicos de massa e volume das pólvoras, multi-perfurada e fita.	23
4.7	Massas volúmicas típicas das pólvoras, multi-perfurada e fita.	23
4.8	Taxa de Queima das amostras estudadas.	26
4.9	Velocidades S_e para a amostra DT.	31
4.10	Velocidades S_e para a amostra F.	32
4.11	Resultados de velocidade S_i nas amostras estudadas.	35
4.12	Resultados de velocidade S_R nas amostras estudadas.	37
4.13	Resultados obtidos da combustão da pólvora.	37
4.14	Velocidade real de propagação de chama.	38

Lista de Figuras

2.1	Fluxograma dos materiais energéticos [6].	4
2.2	Alguns tipos de grânulos de pólvora [7].	6
3.1	Fluxograma experimental do processo.	8
3.2	Lupa estereoscópica Nikon SMZ-2T.	8
3.3	Espectrómetro de fluorescência de raios-X. 3.3a) Aspeto Geral. 3.3b) Porta-amostras com material para análise.	10
3.4	Fragmentador de garras da marca Erdwich mod. EWZ 200. 3.4a) Aspeto Geral. 3.4b) Rotor. 3.4c) Grelha de descarga de 1 mm.	11
3.5	Espectrometria de Absorção Atômica. 3.5a) Aspeto Geral. 3.5b) Lâmpada de cátodo oco. . .	12
3.6	Esquema da técnica.	13
3.7	Esquematização das técnicas.	14
4.1	Macrografias das amostras de pólvora. 4.1a) CIL (25x); 4.1b) CIL (35x); 4.1c) CIL (70x); 4.1d) ESF (25x); 4.1e) ESF (35x); 4.1f) ESF (70x); 4.1g) LAM (25x); 4.1h) LAM (35x); 4.1i) LAM (70x).	16
4.2	Macrografias das amostras de pólvora. 4.2a) POL-NEG (25x); 4.2b) POL-NEG (35x); 4.2c) POL-NEG (70x); 4.2d) POL-MULTPERF (25x); 4.2e) POL-MULTPERF (35x); 4.2f) POL-MULTPERF (70x); 4.2g) POL-TUB-1 fragmentada (25x); 4.2h) POL-TUB-1 fragmentada (35x); 4.2i) POL-TUB-1 (70x); 4.2j) POL-TUB-2 (25x); 4.2k) POL-TUB-2 (35x); 4.2l) POL-TUB-2 (70x); 4.2m) FITA (25x); 4.2n) FITA (35x); 4.2o) FITA (70x).	17
4.3	Amostras de pólvora ampliadas (35x). 4.3a) Pólvora multi-perfurada. 4.3b) Pólvora tubular. 4.3c) Pólvora de fita.	18
4.4	Espectro de FRX-DE da amostra multi-perfurada. 4.4a) Amostra tal qual; 4.4b) Amostra de cinza obtida após a queima.	19
4.5	Espectro de FRX-DE da amostra de pólvora tubular do tipo 1. 4.5a) Espectro referente a elementos leves; 4.5b) Espectro referente a elementos pesados; 4.5c) Espectro referente a elementos intermédios.	20
4.6	Pólvora multi-perfurada.	22
4.7	Pólvora de fita.	23
4.8	Exemplo do processo de ignição.	24
4.9	Descrição das amostras de pólvora para os vários ensaios.	24

4.10 Representação da queima das amostras ao longo do tempo	25
4.11 Representação das zonas na queima das amostras.	25
4.12 Seção transversal de um propelente cilíndrico. 4.12a) Dimensão D no instante inicial. 4.12b) Dimensão D em dois instantes.	27
4.13 Comportamento da queima de dois propelentes em condições atmosféricas.	28
4.14 Propelente cilíndrico no instante inicial t_0	28
4.15 Propelente cilíndrico num dado instante t	29
4.16 Representação do deslocamento da chama. 4.16b) Amostra DT. 4.16a) Amostra F.	30
4.17 Representação do deslocamento versus tempo para a amostra DT.	31
4.18 Representação do deslocamento versus tempo para a amostra F.	32
4.19 Exemplo da velocidade S_i num grânulo cilíndrico.	33
4.20 Exemplo da velocidade S_R num grânulo cilíndrico.	34
4.21 Exemplos de velocidade S_i . 4.21a) S_i num grânulo de pé. 4.21b) S_i num grânulo deitado. 4.21c) S_i num grânulo paralelepípedo.	35
4.22 As diferentes superfícies de queima e respetiva velocidade S_R . 4.22a) Amostra D1. 4.22b) Amostra P1. 4.22c) Amostra F. 4.22d) Amostra D2. 4.22e) Amostra P2. 4.22e) Amostra P4. 4.22g) Amostra DT.	36
4.23 Taxa de queima	38
4.24 Micrografias de MEV da cinza multi-perfurada. 4.24a) Aspeto geral; 4.24b) Aspeto geral; 4.24c) Espectro da zona 1.	39
4.25 Micrografias de MEV da cinza tubular verde (rocket). 4.25a) Aspeto geral; 4.25b) Pormenor da zona circular; 4.25c) Espectro da zona 2; 4.25d) Pormenor dos grãos.	40
4.26 Micrografias de MEV da cinza tubular. 4.26a) Aspeto geral; 4.26b) Pormenor da zona circular; 4.26c) Aspeto geral; 4.26d) Espectro da zona 3.	41
4.27 Partículas verdes da cinza tubular verde (rocket). 4.27a) Macrografia das partículas verdes; 4.27b) Micrografia de MEV de aspeto geral; 4.27c) Pormenor da zona circular; 4.27d) Micrografia de MEV pormenorizada dos grãos; 4.27e) Espectro da zona 4.	42

Nomenclatura

m_g	-	Massa de gás
m_0	-	Massa inicial
$m(t)$	-	Massa num determinado tempo
D_0	-	Diâmetro inicial
$d(t)$	-	Diâmetro num determinado tempo
D	-	Dimensão característica
f	-	Função temporal que varia entre zero e a unidade
l_0	-	Comprimento inicial
$l(t)$	-	Comprimento num determinado tempo
V_0	-	Volume inicial
$V(t)$	-	Volume num determinado tempo
ρ	-	Massa volúmica
ϕ	-	Fração de pólvora queimada
θ	-	Função de forma
$\frac{dm}{dt}$	-	Taxa de queima
\dot{m}	-	Caudal mássico
u	-	Velocidade
A_{tr}	-	Área transversal
α	-	Inclinação da área transversal
S_e	-	Velocidade experimental de propagação de chama
S_i	-	Velocidade aparente de propagação de chama
S_R	-	Velocidade real de propagação de chama

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Gerais

De entre os vários problemas com que a sociedade se debate hoje em dia, incluem-se os relacionados com a gestão ambiental, nomeadamente, a conservação do meio ambiente e dos recursos naturais, a gestão de resíduos e a diminuição da quantidade de poluentes libertados para a atmosfera.

O destino a dar aos produtos em fim de vida, nomeadamente, a pólvora, constitui um importante problema para o qual necessitamos de encontrar um solução, sendo que uma das possíveis estratégias a adoptar é a reutilização numa aplicação distinta, nomeadamente, por mistura com outro tipo de resíduos para a produção de combustíveis derivados de resíduos (CDR), pois permite recuperar a energia latente do material.

1.2 Apresentação do problema

Atualmente, as Forças Armadas têm um conjunto significativo de munições sem utilização, e cujo armazenamento tem consequências na sua qualidade quando utilizado para fins militares. As munições são constituídas por um invólucro, cartucho e uma carga propulsora. O invólucro é normalmente de metal e contém no seu interior a carga propulsora que é a pólvora. Devido ao deterioramento das munições, as Forças Armadas recorrem ao seu desmantelamento por forma a aproveitar todo o metal disponível. Posteriormente, este metal é vendido a empresas civis, nomeadamente, operadoras licenciadas, de modo a ser aproveitado dando-lhe outro tipo de utilização futura.

Neste momento, os recursos aproveitados são o invólucro e o cartucho. A carga propulsora que é responsável pela propulsão do projétil é simplesmente queimada numa câmara de combustão não sendo aproveitada para qualquer tipo de operação. Uma vez que a energia libertada pela pólvora tem um grande poder energético, daí se designar como material energético, considerou-se a hipótese de reutilizar este tipo de material em fim de vida.

1.3 Objetivo

O objetivo do trabalho proposto consiste em estudar as características físicas e químicas da pólvora, nomeadamente, alguns tipos de pólvora em que esta se apresenta. Procura-se, assim, contribuir para um maior conhecimento das características deste tipo de material para que se possa dar um destino final que apresente um maior valor acrescentado, do que aquele que atualmente lhe é dado.

A proposta apresentada neste trabalho, prende-se com o fato de se poder empregar este tipo de material noutros âmbitos, que não seja só nas Forças Armadas, nomeadamente, no armamento. Também se pretende alargar o tema abordado como contributo para a política de gestão de resíduos em Portugal.

1.4 Estrutura do Trabalho

Assim, o presente capítulo denominado de Introdução, visa considerar o tema abordado com a situação atual da política de resíduos, apresentação do problema, bem como os objetivos propostos.

O capítulo 2 procura abordar o tema proposto, nomeadamente uma breve contextualização das suas origens, como é classificada a pólvora, a sua composição, características, formas em que se apresenta a pólvora e por fim algumas aplicações.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia experimental executada neste trabalho, descrevendo as técnicas experimentais utilizadas para caracterização física, morfológica, química, nomeadamente, a composição química e a combustão dos vários tipos de pólvora.

No capítulo 4 são analisados e discutidos os principais resultados obtidos no estudo das suas características e do comportamento ao nível da combustão, esperando dar um contributo para que este material energético utilizado em armamento nas Forças Armadas possa ter outro tipo de aplicações.

Por último o capítulo 5, em que se apresentam as conclusões do estudo efetuado e onde são formuladas algumas propostas de trabalho futuro nesta área.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

A pólvora é um material energético que tem como função imprimir movimento a um objeto. Quando se ouve falar em pólvora associamo-la ao seu emprego em meios e ações militares como por exemplo munições, foguetes, canhões mísseis, etc.

Muitas pesquisas dizem que a invenção eventual da pólvora destrutiva teve início na filosofia e religião denominada de Taoísmo. O Taoísmo foi fundado por Laozi, um antigo filósofo místico chinês também referenciado como uma divindade e que na altura, o povo taoísta acreditava que uma mistura de ingredientes e aquecendo-os criavam uma mistura explosiva, produzindo um elixir para prolongar a vida do homem [1].

Outros autores como Needham, Partington, Sun Fung-Toh, acreditam que a pólvora não foi invenção de artesãos, agricultores ou Mestres Maçons, mas sim das investigações sistemáticas e obscuras dos taoístas alquimistas que tentavam converter materiais ordinários em ouro e prata. Eles concordam que os antigos alquimistas taoístas descobriram o Salitre, bem como os efeitos explosivos deste ingrediente quando misturados com outros e inflamado [1].

A pólvora negra é constituída, basicamente, por enxofre, o carbono e nitrato de potássio [1, 2, 3, 4, 5]. O enxofre representa cerca de 10 % da constituição total da pólvora e atua como catalisador da combustão [2]. O carbono representa cerca de 15 % da mistura e é o principal combustível da pólvora. Quando este queima, na presença de oxigénio, produz dióxido de carbono, que actua como gás de expansão [2]. Por fim, o nitrato de potássio que constitui cerca de 75 %, tem a função mais importante na medida em que, este é o agente oxidante, pois fornece o oxigénio para que se inicie a combustão do carbono e do enxofre [2].

A pólvora é um material energético, do grupo dos propelentes [5, 6]. A pólvora pode-se definir como um propelente sólido, sendo muito utilizado em armamento militar [5]. Estes propelentes produzem grande volume de gases de combustão, a alta temperatura, tornando-se muito adequados para desempenhar a função de agente propulsor, explosivo e pirotécnico em borrachas e fogos [2, 7].

Os materiais energéticos dividem-se em três grandes grupos, o grupo dos propelentes, explosivos e pirotécnicos [6].

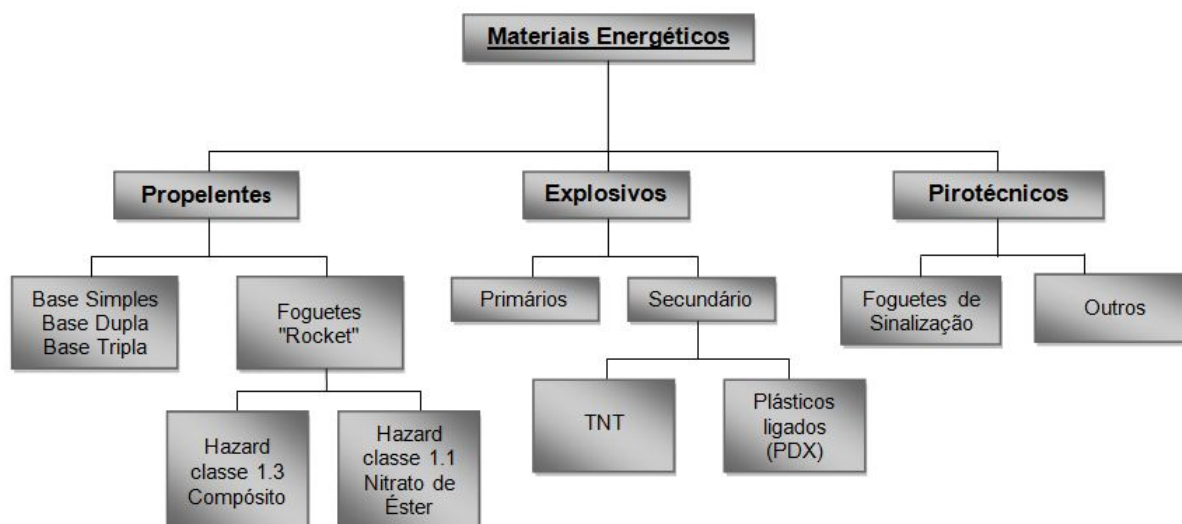


Figura 2.1: Fluxograma dos materiais energéticos [6].

A energia produzida por unidade de volume de um agente propulsor designa-se de densidade de energia [2]. Um propelente sólido contém diversos constituintes químicos, tais como oxidante, o combustível, ligantes, plastificantes, estabilizador e agente de ligação cruzada [2, 8, 9, 10]. A composição química específica depende das características de combustão desejadas para uma missão especial [2]. Os propelentes sólidos são frequentemente adaptados e classificados para aplicações específicas, tais como lançamentos espaciais, mísseis e armas [2, 5, 11]. A variedade de composição dá origem a diferentes propriedades físicas e químicas, características de combustão e de desempenho [2].

2.2 Classificação da Pólvora

O primeiro tipo de pólvora a ser utilizada, pólvora negra, apresentava uma série de vulnerabilidades, nomeadamente, a produção de nuvens de gás facilmente detetáveis, uma insuficiente energia comunicada ao projétil, bem como alguma instabilidade de comportamento, o que levou à pesquisa e descoberta das pólvoras mais frequentemente utilizadas na atualidade [3, 10], que se designam por pólvoras "sem fumo". Pólvoras "sem fumo" é o nome dado aos propelentes usados em armas de fogo e de artilharia em que produzem pouco fumo quando queimados [2, 9].

No grupo dos propelentes, estes distinguem-se pelos seus constituintes e pelo seu grau de ligação [2]. Os seus constituintes estão ligados quimicamente e a sua estrutura resultante é homogênea [2, 8]. Estes propelentes classificam-se em três grupos [2, 3, 8, 9]:

- Pólvora de Base Simples
- Pólvora de Base Dupla
- Pólvora de Base tripla

2.2.1 Pólvora de Base Simples

A pólvora de base simples consiste, somente, na carga básica das pólvoras sem fumo, um polímero chamado nitrocelulose, ou nitrato de celulose, gelatinizado com álcool etílico como solvente [2, 3, 8, 9]. Estas pólvoras vieram substituir a pólvora negra, acrescentando uma combustão excessivamente mais rápida, ou como militarmente se designa de maior vivacidade, maior potência, a ausência de resíduos e fumos. É um sólido extremamente inflamável [2, 10].

A nitrocelulose pode obter-se através da combinação de ácido nítrico com fibras de celulose naturais de madeira ou de algodão. O material obtido é revestido com negro de fumo para manter a superfície lisa [2].

2.2.2 Pólvora de Base Dupla

Como a pólvora de base simples revelava problemas de estabilidade. Adicionou-se então, cerca até 50 % em massa de nitroglicerina à sua composição, formando assim a pólvora de base dupla [9]. A nitroglicerina é um composto orgânico líquido de grande capacidade energética, que começou a ser estudado no fim do século XIX [10].

A pólvora de base dupla oferece maior potência que a de base simples e maior temperatura de gases (explosão) [10, 12]. Este aumento de temperatura tem alguns inconvenientes, sendo os principais, uma maior erosão da pólvora e maior produção de clarões [10].

2.2.3 Pólvora de Base Tripla

A pólvora de base tripla é constituída, basicamente, por nitrocelulose, à qual são adicionadas a nitroglicerina e a nitroguanidina [9]. A nitroguanidina é um sólido cristalino branco, extremamente tóxico e cancerígeno [2]. Quando adicionado à pólvora de base dupla tem como principal função reduzir a geração de luz na decomposição da mistura e reduzir a temperatura de queima [2]. A pólvora de base tripla é um propelente normalmente utilizado em canhões de calibre elevado, como artilharia e armamentos principais de carros de combate. Sendo um propelente altamente energético e tendo na sua composição substâncias muito tóxicas, leva a que o seu fabrico seja caro, a sua distribuição seja controlada e de difícil aquisição [10]. Este tipo de propelente tem uma cor branca devido ao composto nitroguanidina.

2.3 Características da Pólvora

A taxa de queima da pólvora é uma característica extremamente importante porque, se a velocidade de libertação dos gases for elevada explodirá a câmara ou o cano da arma [2, 13]. Se a queima for muito lenta, será ineficiente, e o projétil sairá do cano com pouca energia. Por isso, o tamanho e a geometria dos grânulos individuais é fundamental pois controla a velocidade de combustão [2, 7, 13]. Desta forma, o propelente raramente é um pó, apresentando-se, normalmente, em grânulos.

A pólvora "sem fumo" apresenta-se de várias formas e tamanhos pelo que são designados de grânulos de pólvora, como se mostra na figura 2.2.

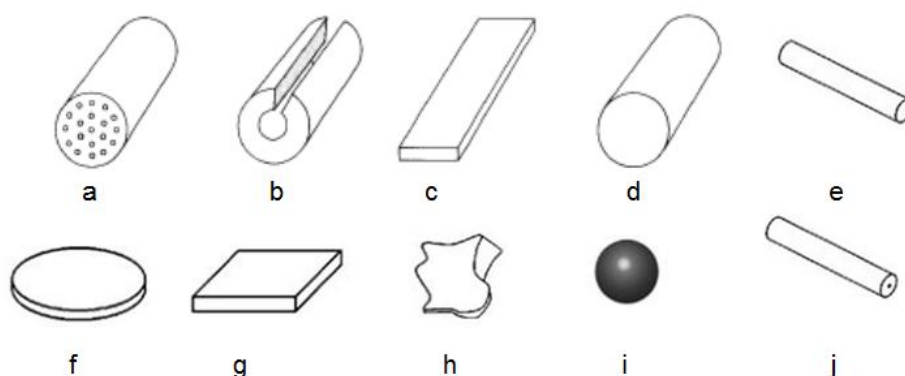


Figura 2.2: Alguns tipos de grânulos de pólvora [7].

Legenda:

a - Multi-perfurado; **b** - Tubular Fendido; **c** - Fita; **d** - Cilíndrico; **e** - Corda; **f** - Disco; **g** - Lamelar; **h** - Pólvora Negra; **i** - Esférico; **j** - Tubular;

O tamanho dos grânulos depende do tamanho das armas, ou seja, para armas de curto alcance, os grânulos utilizados na carga propulsora são um pouco maiores e em menor quantidade do que os cartuchos utilizados na caça de animais. Para armas de longo alcance a carga propulsora é constituída por grandes grânulos. A pólvora "sem fumo" queima somente na sua superfície [13]. Os grânulos maiores queimam mais lentamente que os mais pequenos.

A pólvora usada nos obuses de artilharia apresenta, essencialmente, a forma de grânulos tubulares (com uma perfuração no seu interior) e grânulos cilíndricos com sete perfurações (uma central rodeada de outras seis formando um círculo) [13]. As perfurações estabilizam a taxa de queima, pois enquanto o exterior queima em direção ao interior, ocorre o inverso nos furos, isto é, queimam em direção ao exterior [13]. A pólvora de queima rápida é utilizada nas armas de fogo, apresentando uma área superficial maior, como lâminas, ou grânulos esféricos [13]. Este tipo de pólvora é normalmente produzido por extrusão [14]. Os grânulos são revestidos também com grafite para impedir a eletricidade estática à qual causa ignições indesejadas, além de reduzir ou acabar com a tendência dos grânulos em se aglutinarem, tornando o seu carregamento mais fáceis [2].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Metodologia do Trabalho

Para a realização deste trabalho estudaram-se alguns tipos de pólvora, nomeadamente, cilíndrica, multi-perfurada, tubular, esférica, lamelar, tubular verde (foguetes "rocket"), a pólvora negra, e de fita. O material foi cedido pelo Laboratório de Química de Explosivos do Aquartelamento da Academia Militar da Amadora e também pela Indústria de Defesa e Desmilitarização [15], responsável pelo desmantelamento de munições das Forças Armadas.

O material em estudo foi caracterizado morfológicamente e quimicamente. A caracterização morfológica, foi feita utilizando uma lupa estereoscópica, e também se utilizou o microscópio eletrónico de varrimento (MEV). A caracterização química elementar foi efetuada por Fluorescência de Raios-X - Dispersão de Energia (FRX-DE), partindo de [16], e também por Absorção Atómica de chama. Posteriormente foi também caracterizada a combustão da pólvora em condições de temperatura e pressão atmosféricas, nomeadamente, a sua taxa de queima recorrendo a uma balança que indicava a perda de massa em tempo real, e a sua velocidade de propagação de chama utilizando técnicas de visualização. Neste trabalho procedeu-se também à fragmentação do material num fragmentador da marca Erdwich mod. EWZ 200, do Laboratório de Reciclagem do IN⁺ no IST de modo a obter material adequado para efetuar a análise química por espectrometria de absorção atómica.

O processo experimental realizado neste trabalho está esquematizado na Figura 3.1.

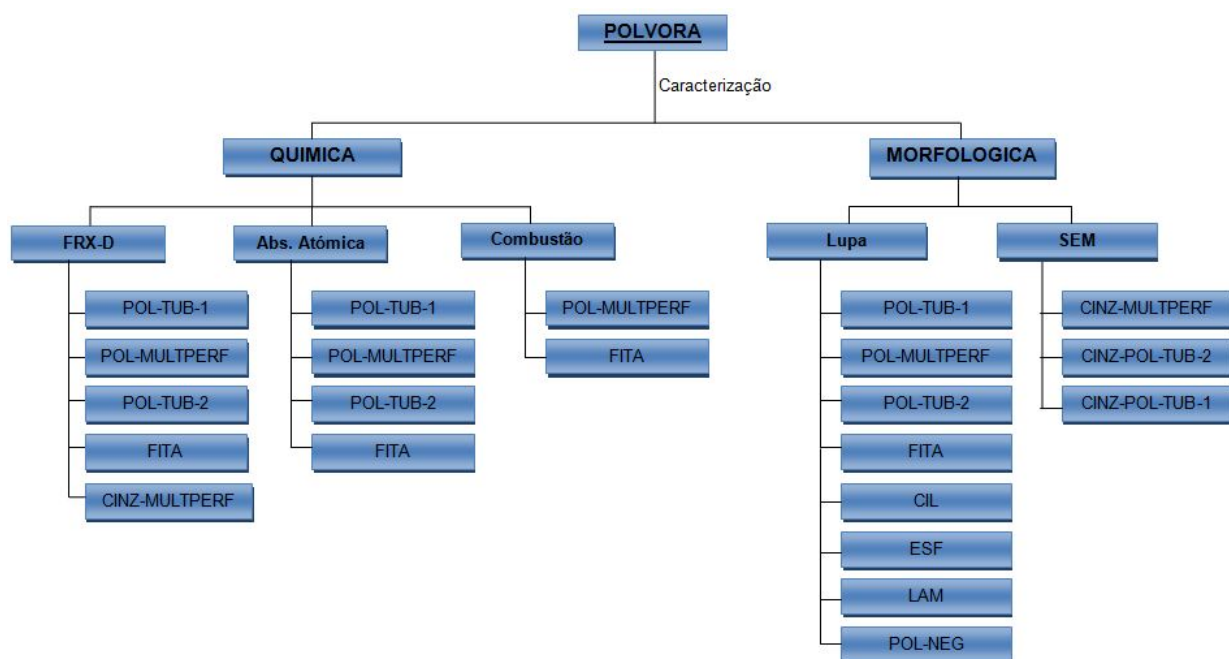


Figura 3.1: Fluxograma experimental do processo.

3.2 Caracterização da Pólvora

3.2.1 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica decorreu em duas fases. Numa primeira fase às amostras tal-qual e numa segunda fase às amostras após a queima da pólvora. Na primeira fase a caracterização das amostras de pólvora foi efetuada utilizando uma lupa estereoscópica Nikon SMZ-2T (Figura 3.2) do Laboratório de Reciclagem do IN⁺ no IST, a qual permite obter ampliações até 70x, sendo as fotografias obtidas com uma máquina Nikon Coolpix 5400.

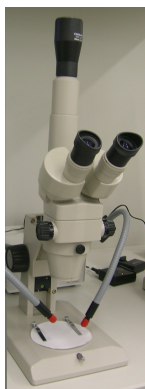


Figura 3.2: Lupa estereoscópica Nikon SMZ-2T.

As amostras obtidas após a queima da pólvora foram também analisadas num microscópio eletrónico de varrimento (MEV), de marca Hitachi S-2400 do Laboratório de Microscopia Eletrónica do ICEMS/IST, tendo sido revestidas com uma película fina de ouro, a fim de tornar a superfície condutora. Este tipo de equipamento não foi utilizado para caracterização das amostras de pólvora tal-qual, por precaução, pois as condições de trabalho poderiam provocar algum tipo de comportamento anómalo do material, danificando o equipamento.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento (MEV) baseia-se no varrimento da superfície da amostra a analisar por um feixe de eletrões de elevada energia e finamente focado. O feixe de eletrões é gerado por um processo termiónico a partir de um cátodo de filamento de tungsténio, sendo acelerado por uma diferença de potencial e convergindo para um ponto. O diâmetro do feixe é sucessivamente reduzido por ação de lentes eletromagnéticas, incidindo na amostra por ação de bobines deflectoras, que procedem ao varrimento. Da interação eletromagnética entre o feixe eletrónico e a amostra resultam diversos fenómenos e os respetivos sinais que produzem informações diversificadas sobre a amostra. As interações com eletrões originam imagens da amostra, enquanto que os raios-X fornecem indicações sobre a composição química da mesma. A observação no MEV permite, para além da análise morfológica, a identificação dos elementos químicos presentes na amostra através de um espectrómetro dispersivo de energias (EDS, na nomenclatura anglo-saxónica) acoplado.

3.2.2 Caracterização Química

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A determinação do teor de metais contido em cada uma das frações granulométricas, foi efetuada recorrendo aos métodos de análise química elementar de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (FRX-DE).

A espectrometria de FRX-DE é uma técnica de emissão de análise multi-elementar rápida, não destrutiva que permite a determinação de elementos químicos em materiais distintos. Este método analítico permite a quantificação de todos os elementos químicos, em amostras sólidas e líquidas, a partir do número atómico 11, com limites de deteção na ordem dos mg/kg. Por outro lado, a preparação das amostras é rápida e simples. Dadas as suas características, é normalmente utilizado em estudos que envolvem a determinação de um número elevado de elementos químicos (estudos de ambiente ou geoquímica) ou quando é fundamental efetuar uma análise não destrutiva (por exemplo, objetos de interesse arqueológico ou museológico). A aplicação dos princípios da emissão de raios-X como método de análise é efetuada desde os anos 50.

A emissão dessa radiação pode ser induzida por vários processos, entre os quais se destaca o impacto de fótons de energia elevada obtidos com uma ampola de raios-X ou com fontes radioativas apropriadas (FRX-DE). A radiação incidente é produzida num ânodo de uma ampola de raios-X, quando os eletrões emitidos num cátodo (filamento incandescente) são acelerados a uma dada diferença de potencial V e focalizados num metal (ânodo). Esta radiação ao incidir na amostra interatua com ela por efeito fotoelétrico, ou seja, quando o feixe de raios-X interage com um átomo leva a que eletrões de camadas exteriores transitem para camadas

mais interiores, ou através de outros fenómenos, nomeadamente, por difusão elástica ou de Rayleigh (o fóton incidente pode ser difundido com a mesma energia da radiação incidente) e por difusão inelástica ou de Compton (o fóton incidente pode ser difundido perdendo parte da energia de interação). Dessa interação, ocorre a emissão da radiação X característica do elemento metálico da amostra, que se designa por radiação de fluorescência. Esta radiação vai ser detetada num detetor de Si (Li), obtendo-se o espectro de radiação X da amostra e, conseqüentemente, a identificação dos elementos presentes. O espectro obtido é registado num computador.

Esta é uma técnica não destrutiva que permite identificar elementos principais presentes, embora sem os quantificar, sendo o resultado do tipo qualitativo ou, quanto muito, semi-quantitativo.

A fluorescência de Raios-X foi efetuada nas instalações do LNEG, num espectrómetro de fluorescência de Raios-X da marca TN Spectrace Quanx equipado com uma ampola de ródio (Figura 3.3a). As amostras foram colocadas num porta-amostras de polipropileno (Figura 3.3b), sendo bombardeadas de forma a provocar a excitação dos eletrões durante 50 segundos. Por fim, efetuou-se a leitura dos espectros identificando os elementos presentes através de um software específico.



(a)



(b)

Figura 3.3: Espectrómetro de fluorescência de raios-X. 3.3a) Aspecto Geral. 3.3b) Porta-amostras com material para análise.

Como esta técnica é do tipo não-destrutivo, a análise procede-se na própria amostra sólida, que no final foi recuperada sem nenhuma alteração.

Espectrometria de Absorção Atômica de chama

Com o objetivo de obter uma granulometria adequada para analisar as amostras por espectrometria de absorção atômica procedeu-se à fragmentação das amostras de pólvora utilizando um fragmentador de garras com uma grelha de descarga de 1 mm, existente no Laboratório de Reciclagem do Instituto Superior Técnico (IST).

O fragmentador utilizado (Figura 3.4) da marca Erdwich mod. EWZ 200, possui um rotor horizontal constituído por dez discos (Figura 3.4b), cada um contendo três garras. Por baixo da câmara de fragmentação existe um crivo denominado por grelha de descarga que define a granulometria do material fragmentado. Este sistema conduz à obtenção de duas frações de material fragmentado, uma que fica acima da grelha de descarga e que se denomina Fração Supra e outra que fica abaixo denominada Fração Infra. Durante a operação de fragmentação, usando este tipo de fragmentador, o material é sujeito a forças de corte e abrasão

com uma velocidade de rotação moderada.

Na Figura 3.4c apresenta-se uma imagem da grelha de descarga utilizada neste trabalho, de malha 1 mm.

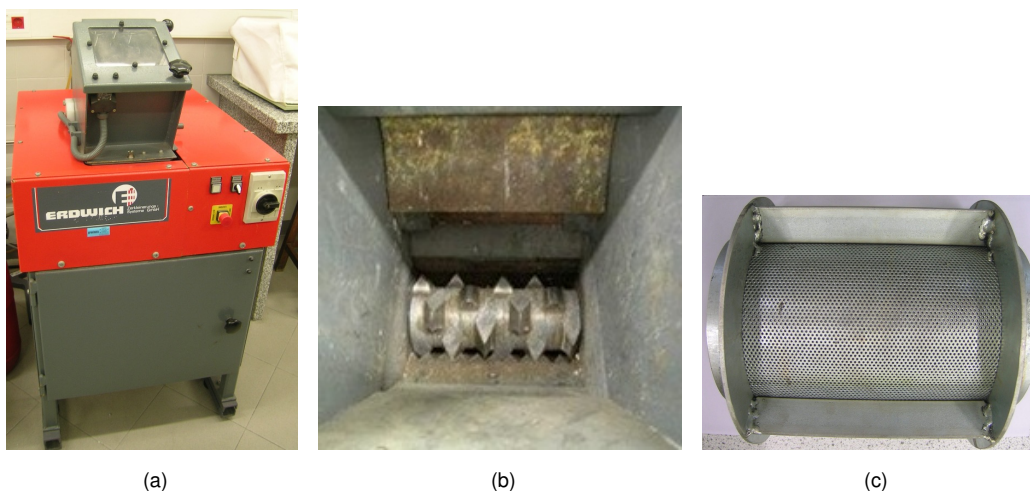


Figura 3.4: Fragmentador de garras da marca Erdwich mod. EWZ 200. 3.4a) Aspecto Geral. 3.4b) Rotor. 3.4c) Grelha de descarga de 1 mm.

A espectrometria de absorção atômica baseia-se na absorção da energia radiante nas zonas do visível e ultravioleta por átomos livres de um elemento. Esta radiação absorvida tem um comprimento de onda específico desse elemento, correspondendo à transição ótica entre os átomos no estado fundamental e os átomos num estado excitado.

Para os elementos metálicos identificados na fluorescência de raios-X com picos mais definidos, realizou-se uma quantificação desses mesmos elementos. Esta técnica (EAA) é do tipo destrutivo, pois a amostra a analisar é digerida em meio aquoso apropriado e é analisada na fase líquida resultante.

A técnica de EEA é do tipo destrutivo, como atrás referido, sendo o primeiro passo a digestão das amostras com o objetivo de dissolver os metais para uma matriz aquosa. Utilizam-se habitualmente ácidos fortes e concentrados, como o ácido clorídrico e o ácido nítrico, bem como misturas destes. No caso presente e desconhecendo o comportamento do material em causa, foram testados previamente três tipos de soluções de ataque químico: HCl, HNO₃ e a mistura HCl:HNO₃ 1:1 (em volume). O mais eficiente foi o HNO₃, permitindo dissolver todas as amostras, com exceção da amostra de pólvora tubular, onde se observou a permanência de uma pequena quantidade de pó preto após o ataque, admitindo-se contudo não se tratar de nenhum dos elementos metálicos a analisar, pois as condições de ataque foram adequadas à sua total solubilização. A utilização dos outros dois meios solubilizantes mostrou-se menos eficiente, no caso do HCl as amostras perderam cor mas permaneceram em suspensão, e no caso da mistura de ácidos a solubilização não foi tão completa. Assim, decidiu-se utilizar o meio de ácido nítrico na digestão das amostras para subsequente análise química.

O procedimento de digestão inicia-se com a pesagem rigorosa de uma quantidade de amostra, na gama 0,8-0,9 g, numa balança analítica Mettler AE200, sendo transferida para um copo de cerca de 100 mL,

adicionando-se de seguida cerca de 40 mL de HNO_3 (pro-analysis 65 %, da Panreac). A mistura foi aquecida até próximo da ebulição em placa térmica, durante 1 hora (ocorrendo dissolução total) e mais 1 hora para libertação do excesso de vapores nitrosos gerados. A solução obtida contendo os metais dissolvidos foi transferida após arrefecimento para um balão volumétrico de 50 mL, sendo o volume completado com uma solução de HNO_3 1:1(vol). Utilizou-se sempre esta solução no preenchimento de volumes e nas diluições, porque a utilização de água provoca turvação, provavelmente por hidrólise de algumas substâncias orgânicas dissolvidas. Sempre que necessário, a solução foi posteriormente diluída de forma a obter concentrações adequadas para a leitura no espectrómetro.

Após as digestões, a análise quantitativa foi então realizada nas soluções obtidas, tendo-se utilizado um espectrómetro de feixe duplo da marca GBC 906AA nas instalações do LNEG.



(a)



(b)

Figura 3.5: Espectrometria de Absorção Atômica. 3.5a) Aspecto Geral. 3.5b) Lâmpada de cátodo oco.

A análise por esta técnica é do tipo sequencial, sendo cada elemento determinado separadamente, usando para cada caso uma fonte de radiação (lâmpada) específica desse elemento. Utilizou-se o método da curva de calibração, tendo para isso sido preparados padrões de cada metal (por diluição de padrões de 1.000 g/L da Merck). Após a calibração, procedeu-se à leitura das amostras.

3.3 Combustão da Pólvora

Nesta fase do trabalho pretende-se quantificar a taxa de queima do propelente sólido, a velocidade de progressão de chama e a forma como queima.

3.3.1 Caracterização da Taxa de Queima

Para este procedimento utilizou-se a técnica experimental da medição de massa. Colocou-se a pólvora sobre um vidro e este sobre a balança. Estabeleceu-se a ignição da pólvora, por intermédio de isqueiro, e este começou a queimar. A balança está ligada a um PC portátil com uma ligação RS-232C. Este recebe os dados que a balança está a medir e regista-os através do *software RsCom* [17] fornecido pelo fabricante da balança. Os dados são registados a uma taxa de 1Hz. A balança utilizada nesta técnica experimental é da marca A&D, modelo GX-200 Series, tem uma capacidade máxima de pesagem de 210 gramas e com uma resolução de 0.001 gramas. Na figura 3.6 está esquematizado a forma como decorreram os ensaios.

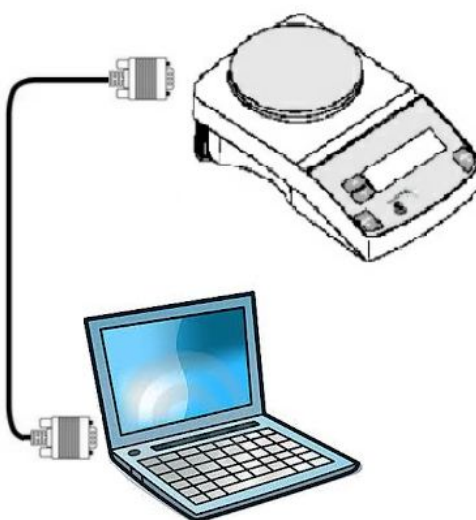


Figura 3.6: Esquema da técnica.

3.3.2 Técnicas de Visualização de Chama

A caracterização da chama foi feita com base na visualização da chama durante a combustão da pólvora. Nesta fase foram usadas duas técnicas de visualização experimentais que decorreram em simultâneo com a técnica da medição de massa. Uma das técnicas consiste na obtenção de imagens através de uma camera CCD (Charge-Coupled-Device) que transmite-as para uma placa de captura de imagens que está ligada a um computador. A camera CCD é da marca jAi, do modelo CV-A11 e que permite obter trinta imagens por segundo. A placa de captura de imagens é da marca PC2-Vision. O diafragma da camera CCD esteve na posição mais fechada possível, e o tempo de exposição utilizado foi de 0,0001 segundos.

Foi utilizada uma camera da marca Nikon, de forma manual, uma vez que devido à elevada intensidade de luz da chama poder danificar os frames dos equipamentos óticos para os quais se poderia obter essas mesmas imagens de forma automatizada num dado instante de tempo.

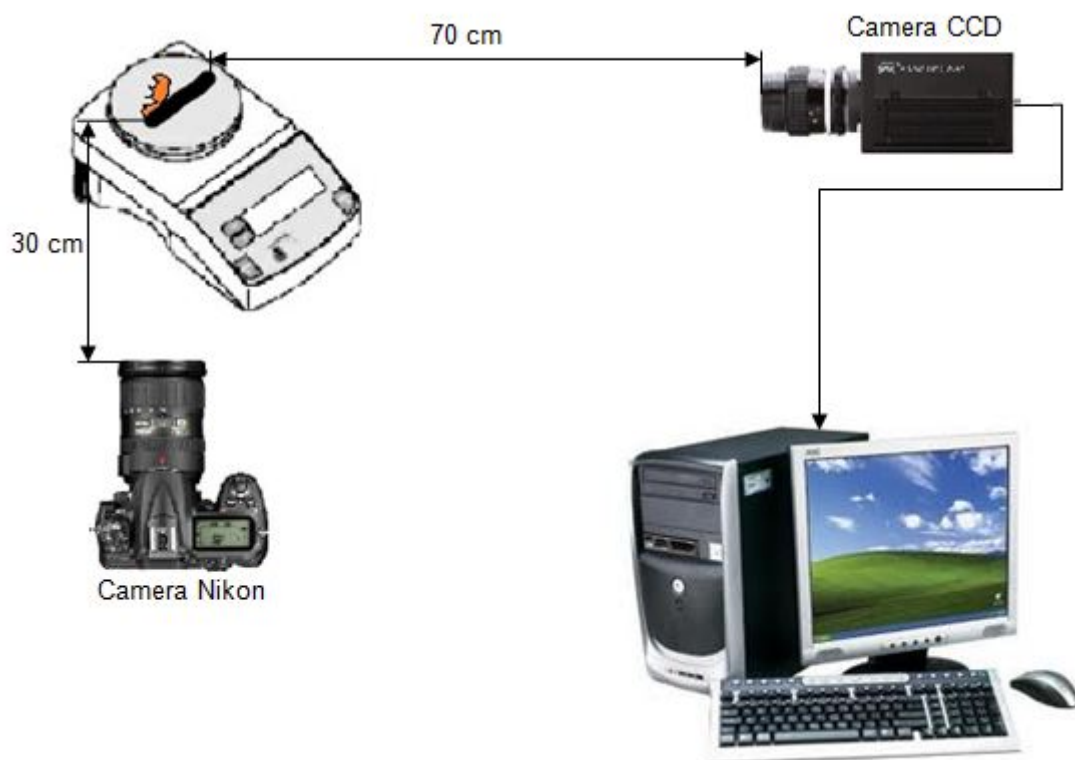


Figura 3.7: Esquemática das técnicas.

Capítulo 4

Apresentação e Discussão de Resultados

4.1 Amostras estudadas

Para a realização do trabalho experimental utilizaram-se várias amostras dos vários tipos de pólvora referidos no capítulo anterior. A identificação destas amostras está representada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Descrição das amostras estudadas.

Amostras	Identificação
POL-MULTPERF	Multi-perfurado
CINZ-MULTPERF	Cinzas de Multi-perfurado
POL-TUB-1	Tubular verde
POL-TUB-2	Tubular
POL-NEG	Pólvora Negra
FITA	Fita
CIL	Cilíndrico
ESF	Esférico
LAM	Lamelar

4.2 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das diferentes amostras referidas na Tabela 4.1, foi efetuada utilizando uma lupa estereoscópica, tendo como objetivo conhecer alguns parâmetros das várias amostras. As características analisadas foram a cor, a textura, a forma e a dimensão.

As Figuras 4.1 e 4.2, apresentam macrografias das amostras analisadas, com diferentes valores de ampliação.

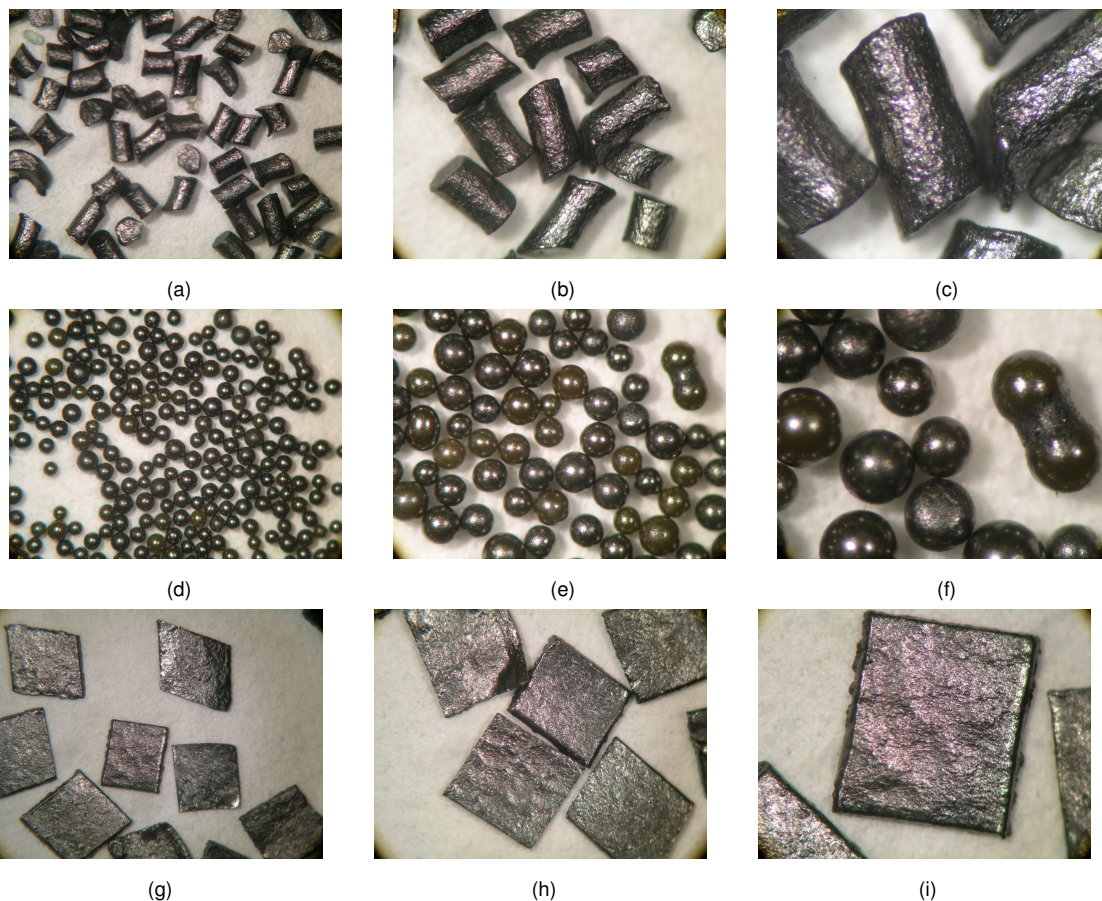


Figura 4.1: Macrografias das amostras de pólvora. 4.1a) CIL (25x); 4.1b) CIL (35x); 4.1c) CIL (70x); 4.1d) ESF (25x); 4.1e) ESF (35x); 4.1f) ESF (70x); 4.1g) LAM (25x); 4.1h) LAM (35x); 4.1i) LAM (70x).

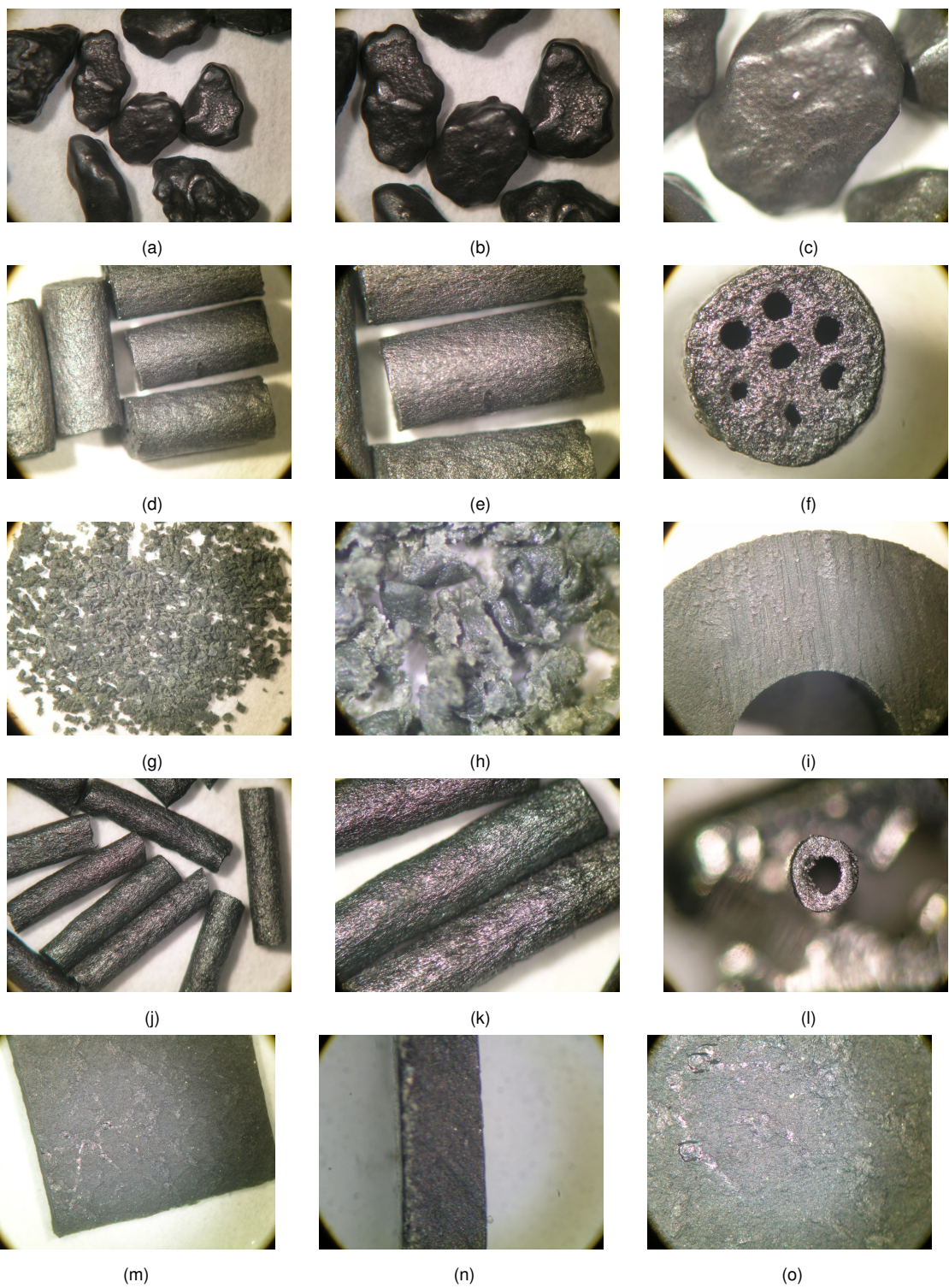


Figura 4.2: Macrografias das amostras de pólvora. 4.2a) POL-NEG (25x); 4.2b) POL-NEG (35x); 4.2c) POL-NEG (70x); 4.2d) POL-MULTPERF (25x); 4.2e) POL-MULTPERF (35x); 4.2f) POL-MULTPERF (70x); 4.2g) POL-TUB-1 fragmentada (25x); 4.2h) POL-TUB-1 fragmentada (35x); 4.2i) POL-TUB-1 (70x); 4.2j) POL-TUB-2 (25x); 4.2k) POL-TUB-2 (35x); 4.2l) POL-TUB-2 (70x); 4.2m) FITA (25x); 4.2n) FITA (35x); 4.2o) FITA (70x).

Observando as Figuras 4.1 e 4.2 verifica-se que existem algumas características, nomeadamente, a cor e a textura comuns na maioria das amostras.

Relativamente à cor, verifica-se que todas as amostras, com exceção da POL-TUB-1 (Figuras 4.2g, 4.2h e 4.2i), apresentam uma coloração escura como o negro de fumo e tem um aspeto brilhante semelhante ao da grafite. Comparando os resultados obtidos com a bibliografia analisada em [2] poder-se-á afirmar, com base na cor e no brilho, que estas amostras pertencem ao grupo dos propelentes de base dupla. A grafite apresenta duas funções, a de anticorrosão, uma vez que a pólvora pode permancecer muito tempo armazenada, e também de impedir a aglutinação. A amostra POL-TUB-1 apresenta uma coloração verde.

Outra das características comuns é a textura, sendo que a maioria das amostras apresenta uma textura rugosa em toda a sua superfície, o que aumenta a superfície de contacto com o oxigénio na fase de combustão. As amostras CIL (Figuras 4.1a, 4.1b e 4.1c) e POL-TUB-1 (Figuras 4.2g, 4.2h e 4.2i), ao contrário das outras, apresentam uma textura, maioritariamente, lisa em toda a sua superfície. A amostra POL-NEG (Figuras 4.2a, 4.2b e 4.2c) apresenta um misto de texturas, lisa e ligeiramente rugosa.

As várias amostras apresentam uma variedade de dimensões e formas, como se pode observar nas Figuras 4.1 e 4.2. Na Figura 4.2 podem observar-se dois tipos de pólvora, cilíndrica com uma única perfuração e outra com sete perfurações, tendo como designações pólvora tubular e pólvora multi-perfurada, respetivamente. Também se denotam amostras de geometria retangular, como é o caso da amostra FITA. Na Figura 4.1 podem observar-se amostras com geometrias cilíndricas, esféricas, em losango e com dimensões variadas entre o mesmo tipo. Este aspeto torna-se mais visível no caso da pólvora de geometria esférica.

De modo a observar-se o interior da amostra procedeu-se ao corte, por intermédio de um alicate, das amostras POL-TUB-2, POL-MULTPERF e FITA. O corte só foi feito neste tipo de amostras porque são as que apresentam dimensões razoáveis para ser efetuado o corte. O corte transversal das amostras de pólvora permitiu identificar um padrão de cor característico em cada uma das amostras.

Tanto a pólvora multi-perfurada como a tubular apresentam uma cor no interior azulada (pólvora), rodeada exteriormente por um material amarelado (aglutinante). No caso da amostra multi-perfurada o aglutinante está ladeado exteriormente por uma fina camada de material azulado.

A pólvora em fita apresenta placas paralelas com uma inclinação de aproximadamente 45° de cor escura separadas pelo aglutinante de cor amarelada.

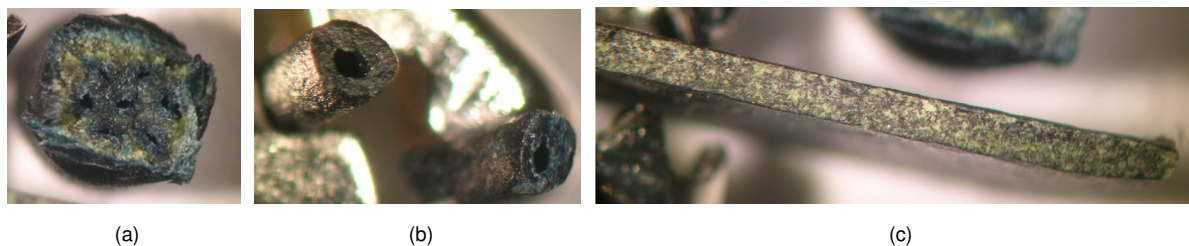


Figura 4.3: Amostras de pólvora ampliadas (35x). 4.3a) Pólvora multi-perfurada. 4.3b) Pólvora tubular. 4.3c) Pólvora de fita.

4.3 Caracterização Química Elementar

A análise química elementar qualitativa foi efetuada por fluorescência de raios-X por dispersão de energia (FRX-DE), em amostras tal qual, de pólvora multi-perfurada (POL-MULTPERF) e de pólvora tubular do tipo 1 (POL-TUB-1). Efetuou-se também a análise de uma amostra de cinza da pólvora multi-perfurada após a queima (CINZ-MULTPERF).

A análise por FRX-DE permitiu identificar os elementos presentes na pólvora. É importante referir que esta técnica apresenta algumas limitações ao nível da análise de elementos leves, sendo mesmo impossível determinar elementos como o silício, magnésio, alumínio, carbono. Contudo, na determinação dos elementos de maior número atômico, nomeadamente metais, este método é muito eficaz permitindo realizá-lo de forma rápida e não destrutiva.

Para a amostra de pólvora multi-perfurada (POL-MULTPERF), numa primeira análise com a amostra tal qual e posteriormente para a amostra de cinza (CINZ-MULTPERF) foram adquiridos os espectros de FRX-DE representados na Figura 4.4. Os espectros foram obtidos utilizando as seguintes condições: Diferença de potencial de 23 kV e intensidade de corrente de 0,08 mA durante 50 segundos, utilizando um filtro de paládio-fino.

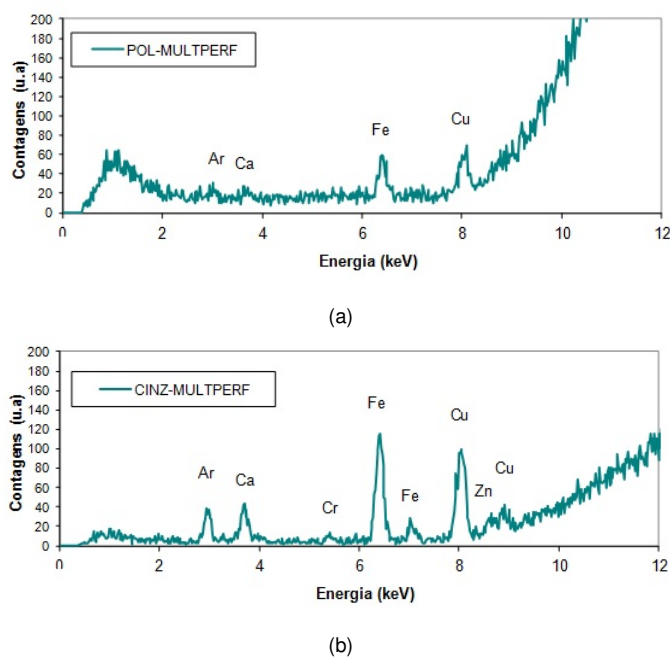
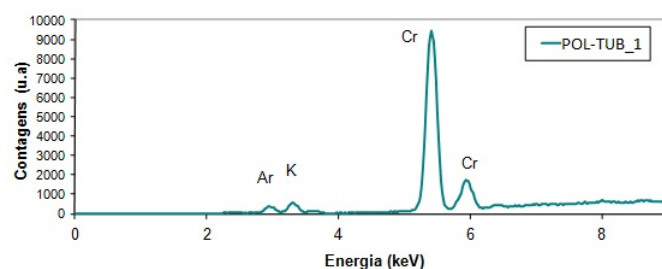


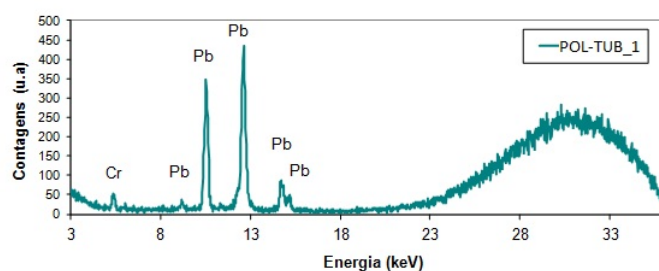
Figura 4.4: Espectro de FRX-DE da amostra multi-perfurada. 4.4a) Amostra tal qual; 4.4b) Amostra de cinza obtida após a queima.

No espectro referente à amostra tal qual da pólvora multi-perfurada (Figura 4.4a) identificaram-se os elementos ferro (Fe), cobre (Cu), cálcio (Ca) e árgon (Ar) sendo este último característico do ar da atmosfera. Após a queima (Figura 4.4b) a análise realizada permitiu identificar os mesmos metais Fe, Cu e Ca. Da comparação da altura dos picos nos dois espectros pode afirmar-se que os elementos identificados na cinza se encontram presentes em maior concentração que na amostra tal qual. Identifica-se ainda crómio (Cr) e zinco (Zn).

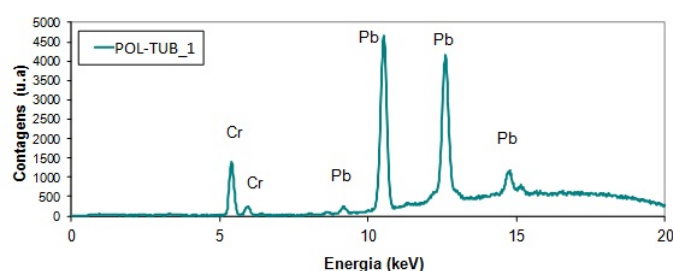
Na Figura 4.5 apresentam-se os espectros de FRX-DE da amostra tal qual de pólvora tubular do tipo 1 (POL-TUB-1). Os espectros de FRX-DE foram adquiridos em três condições diferentes, para identificar elementos leves, intermédios e pesados. Os elementos leves foram adquiridos com uma diferença de potencial de 13 kV e uma intensidade de corrente de 0,12 mA durante 50 segundos, tendo-se utilizado um filtro de celulose. Para os elementos intermédios foi utilizada uma diferença de potencial de 22 kV e uma intensidade de corrente de 0,06 mA durante 50 segundos e um filtro de cobre-fino. Para os elementos pesados foi utilizada uma diferença de potencial de 40 kV e uma intensidade de corrente de 0,20 mA durante 50 segundos e um filtro de paládio-fino.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5: Espectro de FRX-DE da amostra de pólvora tubular do tipo 1. 4.5a) Espectro referente a elementos leves; 4.5b) Espectro referente a elementos pesados; 4.5c) Espectro referente a elementos intermédios.

Os picos referentes aos metais chumbo e crómio (Pb e Cr), apresentam-se bem definidos podendo afirmar-se que as quantidades destes metais na amostra são consideráveis. Podemos também observar no espectro em condições de irradiação de baixa energia do feixe (Figura 4.5a) que existem elementos vestigiais de argon e potássio (Ar e K). O espectro obtido em condições de baixa energia permitiu otimizar a deteção do Cr, enquanto que em condições de alta energia (Figura 4.5b), o elemento Pb surge otimizado.

Em condições de irradiação intermédias (Figura 4.5c), os picos de ambos os metais, Pb e Cr são bastante visíveis.

De forma a quantificar o teor dos elementos detetados nas amostras analisadas por Fluorescência de raios-X, nomeadamente, o ferro, o chumbo, o crómio e o cobre, procedeu-se à análise por Espectrometria de Absorção Atómica. As condições operacionais utilizadas para cada elemento são seguidamente especificadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Condições operacionais

	Chumbo	Ferro	Cobre	Crómio
Tipo de Chama (combustível/comburente)	Ar/Acetileno	Ar/Acetileno	Ar/Acetileno	N ₂ O/Acetileno
Caudais (L/min):				
combustível	2	2.1	2	6
comburente	10	11	10	10
Comprimento de onda (nm)	217,0	248,3	324,7	357,9
Largura da fenda (nm)	1,0	0,2	0,5	0,2
Padrões (mg/L)	1;2.5;5;10	1;2;3;5	0.5;2;3;5	1;3;5;10
Limite de determinação:				
em solução (mg/L)	0.2	0.1	0.05	0.7
nas amostras (ppm) (*)	12	6	3	40

(*) Limite referente ao teor expresso nas amostras sólidas de pólvora, estimado com base no método de digestão usado e na propagação da incerteza, considerando o peso de amostra atacada (0,85g) e o volume da solução de ataque (50 mL).

Com base nos resultados obtidos das concentrações de cada metal nas soluções de ataque, procedeu-se ao cálculo dos teores nas amostras de pólvora, tendo em atenção os volumes de solução e os pesos exactos das amostras usadas em cada caso. A composição química elementar das amostras encontra-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Composição química elementar das diferentes amostras

Amostras	Teor dos elementos (ppm)			
	Pb	Fe	Cu	Cr
POL-TUB-1	5415	85	38	< Id
FITA	1676	97	12	< Id
POL-TUB-2	22	45	5,0	< Id
POL-MULTPERF	24	60	6,9	< Id

< Id: inferior ao limite de deteção, que para a metodologia analítica usada se estima em cerca de 40 ppm Cr.

Com base nos valores apresentados na Tabela 4.3 podemos afirmar que o elemento que se apresenta em maior quantidade nas amostras estudadas é o chumbo. As amostras POL-TUB-1 e FITA apresentam os teores mais elevados, sendo maior na POL-TUB-1, enquanto que nas amostras POL-TUB-2 e POL-MULTPERF os valores são muito inferiores, mas semelhantes nas duas amostras. De acordo com os valores apresentados nas amostras POL-TUB-2 e POL-MULTPERF, podemos afirmar que são o mesmo tipo de material, mas que se apresentam em formas geométricas diferentes. Relativamente ao crómio não foi possível estimar o teor presente nas amostras, pois o valor obtido era sempre inferior ao limite de deteção da técnica analítica utilizada. Refira-se que as amostras utilizadas para análise por espectrometria de absorção atómica foram utilizadas: Tal-qual, isto é, sem estarem moídas. Tal fato deve-se ao comportamento das amostras no fragmentador, não tendo sido possível, com estas características do equipamento utilizado, obter um material fino. A pólvora teve um comportamento semelhante ao apresentado pelos materiais poliméricos. Após três horas de fragmentação o material na sua maioria continuara inteiro. Assim, optou-se por utilizar o material tal-qual nas digestões com as soluções ácidas, tendo como inconveniente apresentar um maior tempo de solubilização.

4.4 Massa Volúmica

Nesta etapa do trabalho determinou-se a massa volúmica da pólvora de fita e multi-perfurado a partir da sua massa e volume.

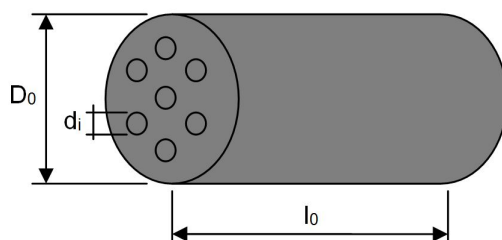


Figura 4.6: Pólvora multi-perfurada.

Tabela 4.4: Dimensões típicas da pólvora multi-perfurada.

Designação	Dimensões (mm)
D_0	3
d_i	0,47
l_0	8

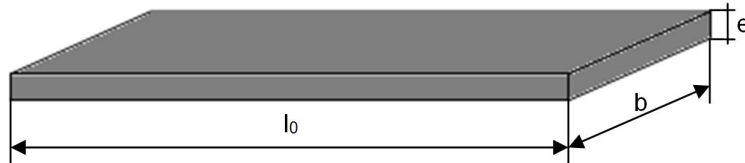


Figura 4.7: Pólvora de fita.

Tabela 4.5: Dimensões típicas da pólvora de fita.

Designação	Dimensões (mm)
b	12
e	1,4
l_0	114

A massa foi medida através da balança GX-200 e o volume foi determinado com base nas dimensões da pólvora. A Tabela 4.6 apresenta os valores típicos da massa e volume destes tipos de pólvora.

Tabela 4.6: Valores típicos de massa e volume das pólvoras, multi-perfurada e fita.

Amostras	massa (g)	volume (mm^3)
FITA	3,23	1913,60
POL-MULTPERF	0,10	52,20

A partir da relação entre a massa e o volume obtemos a massa volúmica típica dos tipos de pólvora acima referidos. Na Tabela 4.7 estão representadas as massas volúmicas típicas, e que serão úteis o cálculo da velocidade de propagação de chama.

Tabela 4.7: Massas volúmicas típicas das pólvoras, multi-perfurada e fita.

Amostras	massa volúmica (kg/m^3)
FITA	1630
POL-MULTPERF	1940

De acordo com valores apresentados podemos concluir que, com base no autor [2], estes tipos de pólvora pertencem ao grupo dos propelentes de base dupla.

4.5 Caracterização da Combustão

4.5.1 Taxa de Queima

Nesta fase do trabalho procedeu-se à combustão de alguns tipos de pólvora em condições de pressão e temperatura atmosférica. Neste processo de combustão a ignição foi feita por intermédio de um isqueiro e iniciou-se numa das faces do grânulo.

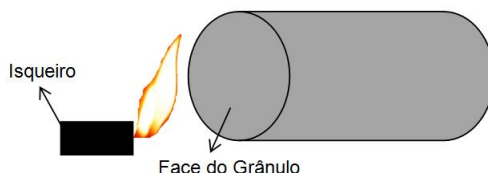


Figura 4.8: Exemplo do processo de ignição.

Procedeu-se à combustão em pólvora multi-perfurada (POL-MULTPERF) e pólvora de fita (FITA). No caso da pólvora multi-perfurada foram feitos ensaios para um só grânulo, dois grânulos e quatro grânulos em posições de deitado e de pé, para oito grânulos deitados e por fim para uma fila de grânulos deitados. A disposição de como decorreram os processos de combustão dos vários grânulos está representada na Figura 4.9.

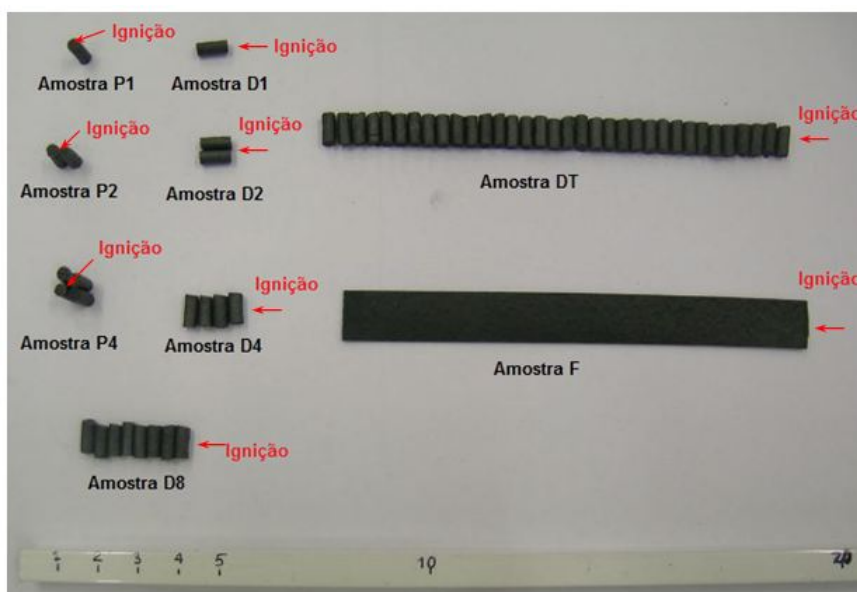


Figura 4.9: Descrição das amostras de pólvora para os vários ensaios.

Legenda:

Amostra D1 - Um grânulo deitado; **Amostra P1** - Um grânulo de pé; **Amostra D2** - Dois grânulos deitados; **Amostra P2** - Dois grânulos de pé; **Amostra D4** - Quatro grânulos deitados; **Amostra P4** - Quatro grânulos de pé; **Amostra D8** - Oito grânulos deitados; **Amostra DT** - Fila de grânulos deitados, constituída por trinta e quatro grânulos; **Amostra F** - Grânulo de fita;

Os ensaios procederam-se desta forma com a finalidade de compreender a combustão da pólvora e, verificar se existem diferenças no processo de queima de cada amostra. Na Figura 4.10 podemos analisar o comportamento da combustão para as várias amostras.

A Figura 4.10 mostra-nos a variação da massa ao longo do tempo. Numa primeira análise, observamos diferenças entre os vários ensaios realizados, nomeadamente, entre as várias amostras. Essa análise irá ser discutida mais à frente em cada tipo de amostra. Para já, denotamos que todas as amostras têm um comportamento semelhante, no que respeita à forma da curva.

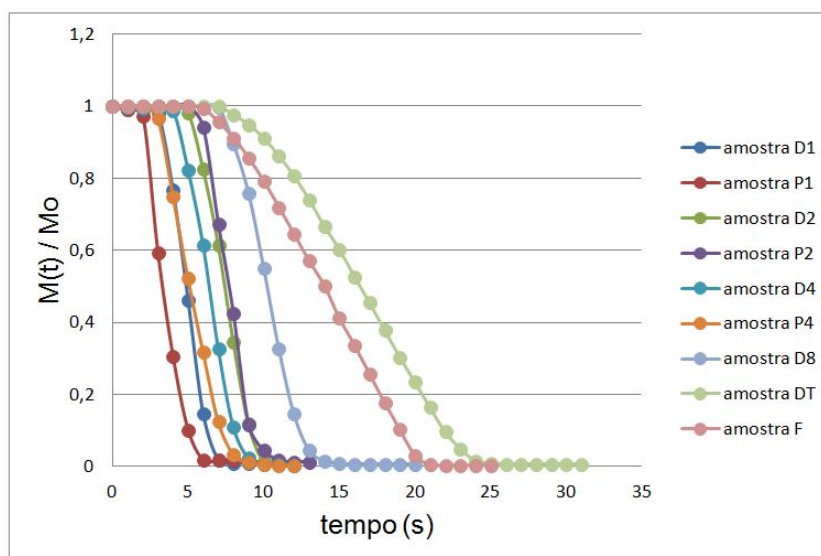


Figura 4.10: Representação da queima das amostras ao longo do tempo

Para todas as amostras verifica-se que existem três zonas de queima, como mostra a Figura 4.11.

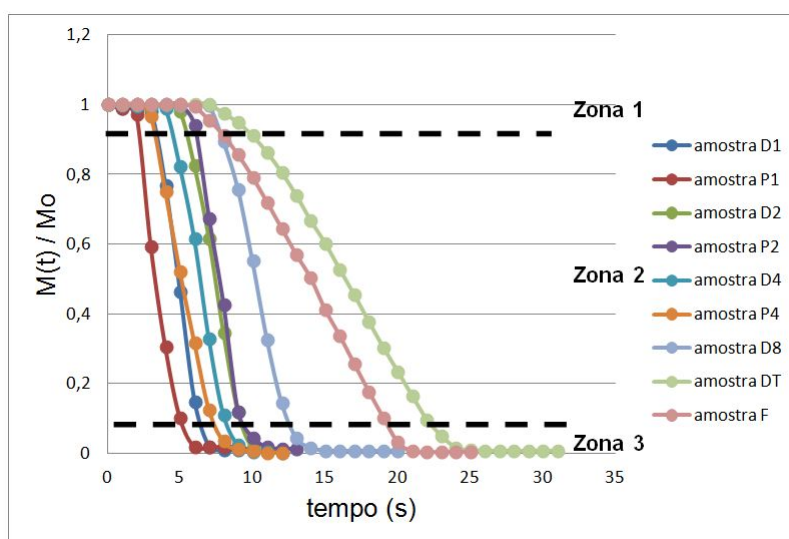


Figura 4.11: Representação das zonas na queima das amostras.

A zona 1 representa a ignição, ou seja, a fase em que a amostra inicia a sua queima. Importa referir que, para os vários tipos de amostra, esta primeira zona de transição entre a amostra na sua forma inicial e o início da combustão, é mais rápida para amostras com maiores massas. A zona 2 representa a diminuição da massa das amostras de forma significativa e com uma evolução quase linear. Como se pode verificar, a evolução ocorre de forma contínua e sem perturbações. Esta zona representa 80% a 90% de todo o processo de queima, permitindo que o estudo da taxa de queima tenha sido mais vocacionado na mesma. A zona 3 representa o fim da combustão, podendo denominar-se de forma mais corrente como a cinza. Esta zona, tal como a primeira, é uma fase de transição, sendo neste caso o fim da queima da amostra. Verifica-se também que a transição do fim da queima para a formação de cinza é mais rápida para amostras com maiores valores de massa.

Como já foi referido anteriormente, a zona 2 foi aquela que exigiu maior atenção uma vez que nos permitiu determinar a taxa de queima. A taxa de queima define-se como a variação de massa num determinado período de tempo. Com base no gráfico da Figura 4.11 verifica-se que a taxa de queima tem uma evolução quase linear, aliada a uma significativa diminuição da massa. Graficamente, a taxa de queima é o declive da reta resultante dos ensaios realizados para todas as amostras. Para cada amostra realizaram-se quatro ensaios, dos quais se calculou a média dos declives e o desvio padrão. A Tabela 4.8 mostra a média dos declives, ou seja, a taxa de queima de cada amostra e respetivos desvios padrões.

Tabela 4.8: Taxa de Queima das amostras estudadas.

	$\frac{dm}{dt}$ (g/s)	Desvio padrão
Amostra D1	0,0335	0,00295
Amostra P1	0,0286	0,00351
Amostra D2	0,0571	0,00508
Amostra P2	0,0529	0,00265
Amostra D4	0,1007	0,00373
Amostra P4	0,0942	0,00520
Amostra D8	0,1700	0,00951
Amostra DT	0,2450	0,01006
Amostra F	0,2400	0,00189

4.5.2 Apresentação do Modelo de Queima

Em [13], é apresentado um modelo de queima para vários tipos de grânulos de pólvora. Nesse modelo os propelentes sólidos estão sujeitos a altas pressões e temperaturas. A queima do propelente é altamente dependente da pressão, verificando-se que quanto maior a pressão, mais rápida será a queima do propelente. A queima do propelente sólido é um fenômeno de superfície, e por isso é necessário compreender de que forma a geometria do propelente afeta a taxa de queima. A geometria do propelente é caracterizada a partir de uma dimensão característica, que se designa como a menor dimensão do propelente e se representa por D .

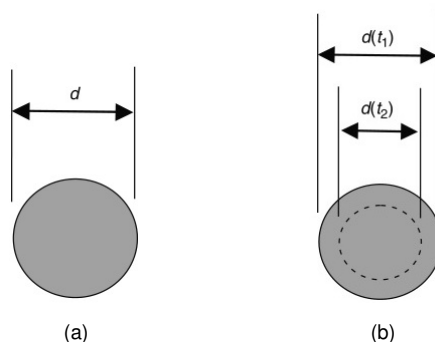


Figura 4.12: Seção transversal de um propelente cilíndrico. 4.12a) Dimensão D no instante inicial. 4.12b) Dimensão D em dois instantes.

A partir desta dimensão característica foi estabelecida uma equação que permite determinar a quantidade de propelente que resta queimar para um dado instante.

$$d(t) = f(t) \times D \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, $d(t)$ é a dimensão que resta queimar, $f(t)$ é uma função temporal que varia entre zero e a unidade, e D é a dimensão característica.

Para o estudo das armas de fogo é necessário calcular a força que impulsiona o projétil. Para que este se desloque a uma determinada velocidade, é necessário saber o volume de gases que provém da queima dos propelentes. Esse volume ou massa de gases, m_g , podem ser determinados a partir da diferença entre a massa inicial, m_0 , e a massa para um dado instante do propelente, $m(t)$, admitindo que há conservação de massa.

$$m_g = m_0 - m(t) \quad (4.2)$$

Conhecendo a massa de volume de gases, estabeleceu-se um fator ϕ , que representa de fração de pólvora queimada. Esta relaciona a massa de gás e a massa inicial do propelente, permitindo-nos saber a percentagem de massa que foi transformada em gás.

$$\phi = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \quad (4.3)$$

O modelo apresentado estabelece uma relação entre ϕ e f ,

$$\phi = (1 - f)(1 + \theta f) \quad (4.4)$$

Em que θ é o fator de forma para uma dada geometria de propelente sólido.

No presente trabalho a queima do propelente sólido foi feita em condições atmosféricas, executando a ignição numa das faces do propelente. Verificou-se que a chama propaga-se de uma face do propelente até à outra.

Analisando este comportamento constata-se que a dimensão que está a variar é o comprimento do propelente, como demonstra a Figura 4.13. O comportamento da queima do propelente nestas condições difere do modelo apresentado em [13].

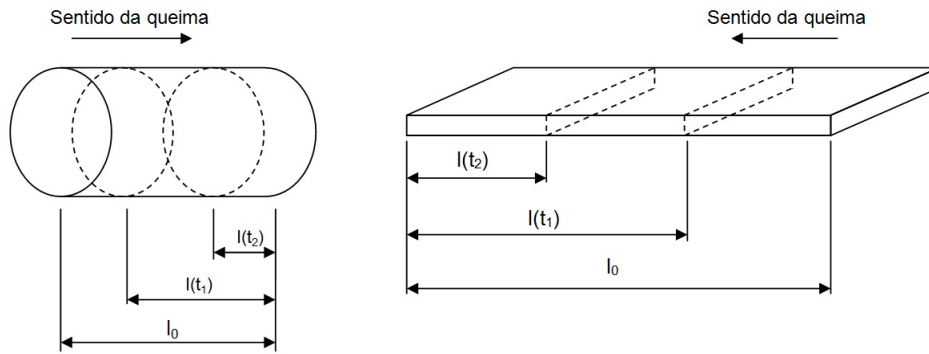


Figura 4.13: Comportamento da queima de dois propelentes em condições atmosféricas.

Nestas condições a equação 4.1 não se adequa. Para estas condições o parâmetro D deverá ser a dimensão do propelente que está a variar.

Sendo o volume inicial do propelente o produto entre a área transversal e o comprimento, e assumindo que o propelente sólido é cilíndrico, o seu volume inicial é expresso por,

$$V_0 = \left(\frac{\pi \times D_0^2}{4} \right) \times l_0 \quad (4.5)$$

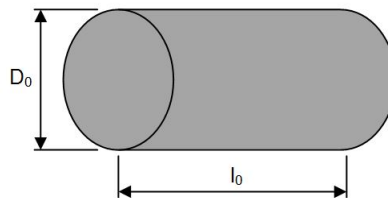


Figura 4.14: Propelente cilíndrico no instante inicial t_0 .

Iniciando a combustão num dos topos do propelente verifica-se que num dado instante,



Figura 4.15: Propelente cilíndrico num dado instante t .

$$V(t) = \left(\frac{\pi \times D_0^2}{4} \right) \times l(t) \quad (4.6)$$

Como o parâmetro l é a dimensão do propelente que está a variar estabelece-se a seguinte equação,

$$l(t) = f(t) \times l_0 \quad (4.7)$$

Então,

$$V(t) = \left(\frac{\pi \times D_0^2}{4} \right) \times f(t) \times l_0 \quad (4.8)$$

Substituindo a equação 4.5 na equação 4.8 obtém-se,

$$V(t) = f(t) \times V_0 \quad (4.9)$$

Multiplicando a massa volúmica em ambos os membros,

$$\rho \times V(t) = \rho \times V_0 \times f(t) \quad (4.10)$$

Verifica-se então que f é a fração de massa restante, ou seja, a relação entre a massa num dado instante e a massa inicial.

$$f(t) = \frac{m(t)}{m_0} \quad (4.11)$$

Substituindo a equação 4.11 na equação 4.3 podemos determinar o valor de ϕ ,

$$\phi = 1 - f(t) \quad (4.12)$$

Comparando a equação 4.12 com a equação 4.4, podemos afirmar que, em condições atmosféricas segundo o autor [13], o fator de forma para este propelente é nulo, $\theta = 0$, ou seja, durante o processo de combustão a área de queima permanece constante.

4.5.3 Velocidade de Propagação de Chama

Velocidade Experimental de Propagação de Chama S_e

Para a obtenção da velocidade experimental de propagação de chama S_e foi necessário recorrer a métodos experimentais. O método utilizado consiste numa técnica de obtenção de imagens que foi referida no capítulo 3.3.2. Após a obtenção de imagens, procedeu-se à leitura do conjunto de imagens através do *software ImageJ* [18]. Este software permite executar inúmeras operações, sendo que neste caso possibilitou a compilação de um conjunto de imagens, permitindo a construção de um filme. A partir desse filme mediu-se o deslocamento da chama em cada segundo, e assim determinou-se a sua velocidade de propagação S_e .

No entanto, este método tem algumas limitações, uma vez que só permitiu medir o deslocamento da chama para as amostras DT e F. Deste modo, constatou-se que com este método e com o equipamento usado, não se consegue registar pequenos deslocamentos da chama, como foi o caso das restantes amostras.

As Figuras 4.16a e 4.16b representam o deslocamento da chama retiradas do *software ImageJ* das amostras DT e F.

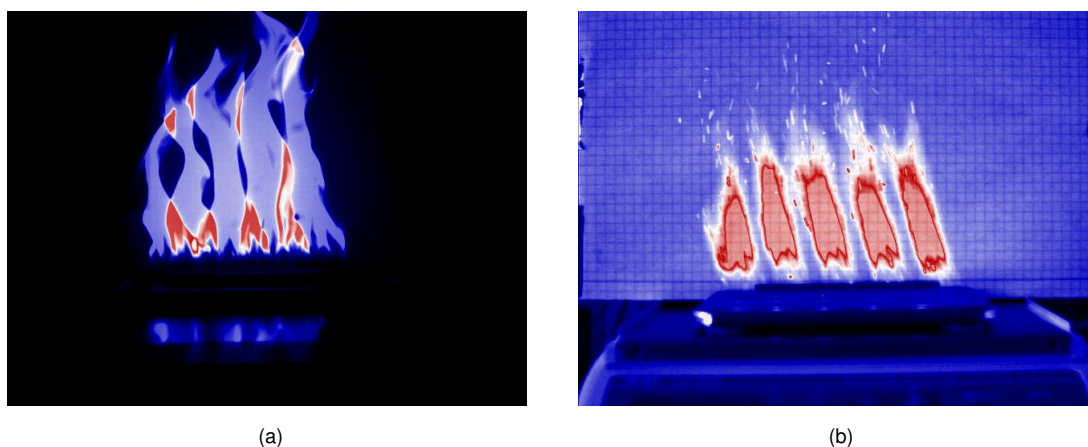


Figura 4.16: Representação do deslocamento da chama. 4.16b) Amostra DT. 4.16a) Amostra F.

Nas Figuras 4.16a e 4.16b estão representadas as chamas características das amostras DT e F, respetivamente.

O objetivo deste procedimento experimental é a determinação de S_e através da visualização do deslocamento da chama desde o início até ao fim da queima. Para determinar a distância percorrida pela chama fixou-se um ponto na zona traseira da chama, e para um dado instante de tempo verificou-se onde esse mesmo ponto estava localizado. Os pontos representados nos gráficos das Figuras 4.17 e 4.18 representam a distância percorrida para um dado instante de tempo.

Na Figura 4.17 estão representados os deslocamentos da chama para os quatro ensaios realizados, para a amostra DT.

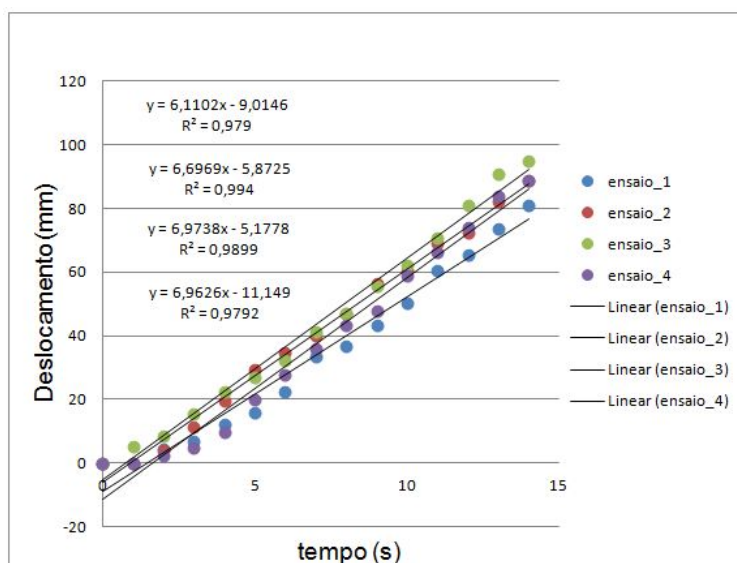


Figura 4.17: Representação do deslocamento versus tempo para a amostra DT.

A partir do gráfico da Figura 4.17, retiraram-se as equações de posição da chama para cada ensaio. Derivando as equações em ordem ao tempo, obtêm-se as velocidades experimentais de cada ensaio. A velocidade de propagação experimental para a amostra DT é calculada com base na média das velocidades e o seu desvio padrão.

Na Tabela 4.9 estão representadas as velocidades registradas para cada ensaio.

Tabela 4.9: Velocidades S_e para a amostra DT.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Média	Desv-Padrão
Vel. Experimental (mm/s)	6,11	6,69	6,97	6,96	6,83	0,41

De acordo com a Tabela 4.9, apuramos que a velocidade de propagação experimental para a amostra DT é $S_e = 6,83 \pm 0,41$ mm/s.

Na Figura 4.18 estão representados os deslocamentos da chama para os quatro ensaios realizados, para a amostra F.

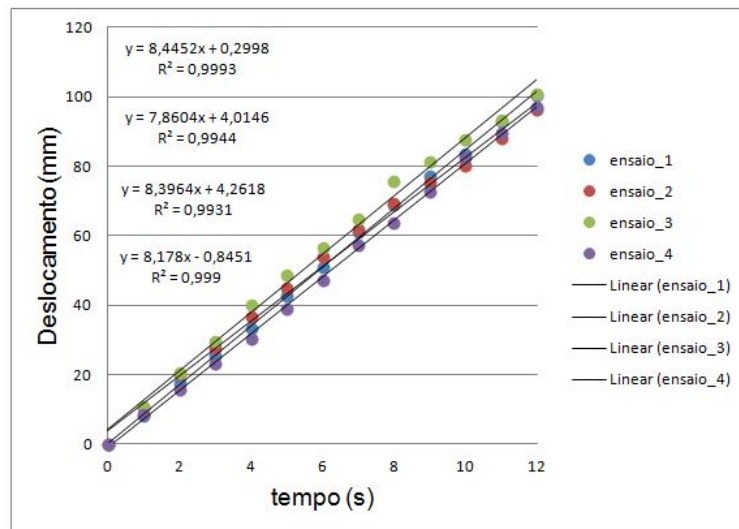


Figura 4.18: Representação do deslocamento versus tempo para a amostra F.

O procedimento para determinar a velocidade de propagação experimental para a amostra F, foi o mesmo que se efetuou na amostra DT.

Na Tabela 4.10 estão representadas as velocidades registadas para cada ensaio.

Tabela 4.10: Velocidades S_e para a amostra F.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Média	Desv-Padrão
Vel. Experimental (mm/s)	8,45	7,86	8,39	8,18	8,29	0,27

De acordo com a tabela 4.10 constatamos que a velocidade de propagação experimental para a amostra F é $S_e = 8,29 \pm 0,27$ mm/s.

Velocidade Aparente de Propagação de Chama S_i

A forma real de queima de um grânulo cilíndrico está representado na Figura 4.19. Mas, admitindo que, a área transversal permanece constante desde o início até ao fim da queima do propelente, podemos afirmar que a área transversal desloca-se a uma determinada velocidade. Essa velocidade define-se como sendo a velocidade de chama que se propaga perpendicularmente à área transversal do propelente, podendo designar-se como velocidade de propagação de chama aparente S_i .

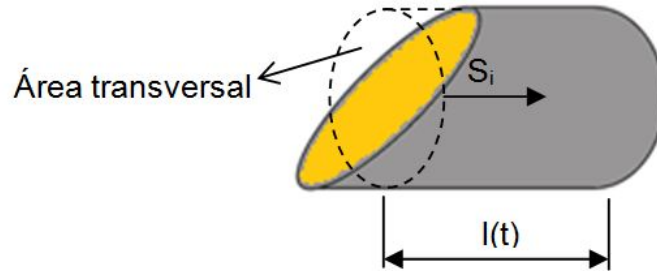


Figura 4.19: Exemplo da velocidade S_i num grânulo cilíndrico.

A partir do modelo apresentado no capítulo 4.5.2 para condições atmosféricas, torna-se fácil de calcular a velocidade de propagação aparente.

Partindo da equação 4.7 e derivando-a em ordem ao tempo, temos:

$$\frac{dl}{dt} = l_0 \times \frac{df}{dt} \quad (4.13)$$

Definindo agora $\frac{df}{dt} = \left(\frac{\frac{dm}{dt}}{m_0} \right)$, vem,

$$\frac{dl}{dt} = \frac{l_0}{m_0} \times \frac{dm}{dt} \quad (4.14)$$

A equação 4.14 mostra como varia o comprimento do propelente no tempo. Assim podemos afirmar que,

$$S_i = \frac{dl}{dt} \quad (4.15)$$

então,

$$S_i = \frac{l_0}{m_0} \times \frac{dm}{dt} \quad (4.16)$$

em que l_0 é o comprimento inicial do propelente, m_0 é a sua massa inicial e $\frac{dm}{dt}$ é a taxa de queima do propelente que é resultado dos dados experimentais.

Velocidade Real de Propagação de Chama S_R

A velocidade de propagação real da chama é definida por S_R e indica-nos como de fato o propelente está a ser consumido. A Figura 4.20 demonstra a forma como, na realidade, o propelente cilíndrico é consumido, bem como, o sentido real da velocidade de propagação de chama, ou seja, desloca-se no sentido perpendicular área transversal. O valor de α representado na figura 4.20 foi determinado através do *software ImageJ*.

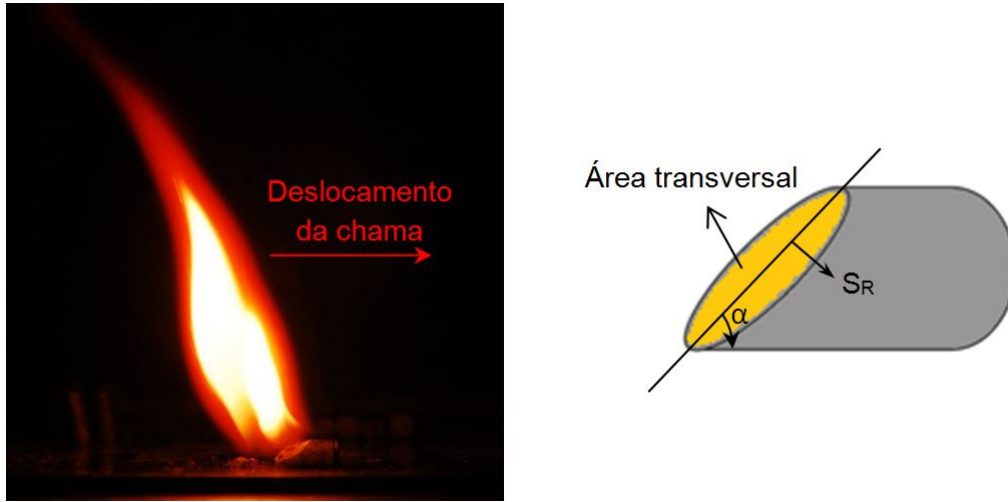


Figura 4.20: Exemplo da velocidade S_R num grânulo cilíndrico.

A velocidade de propagação de chama real pode ser determinada a partir do modelo apresentado no capítulo 4.5.1 para condições atmosféricas.

Partindo da lei de conservação de massa,

$$\dot{m} = \rho \times A_{tr} \times u \quad (4.17)$$

Admitindo que $\dot{m} = \frac{dm}{dt}$, temos,

$$\frac{dm}{dt} = \rho \times A_{tr} \times u \quad (4.18)$$

Isolando o termo u ,

$$u = \frac{\frac{dm}{dt}}{\rho \times A_{tr}} \quad (4.19)$$

Considerando que A_{tr} é a área transversal ou superfície de queima que está representado a amarelo na Figura 4.20, ρ é a massa volúmica do propelente e $\frac{dm}{dt}$ a taxa de queima do propelente, podemos então definir que a velocidade de propagação de chama real S_R é dada por:

$$S_R = \frac{\frac{dm}{dt}}{\rho \times A_{tr}} \quad (4.20)$$

4.5.4 Apresentação dos resultados da combustão

Para o cálculo da velocidade S_i considerou-se que a área transversal mantém-se sempre constante até ao final do processo de queima, como se pode verificar na Figura 4.21.

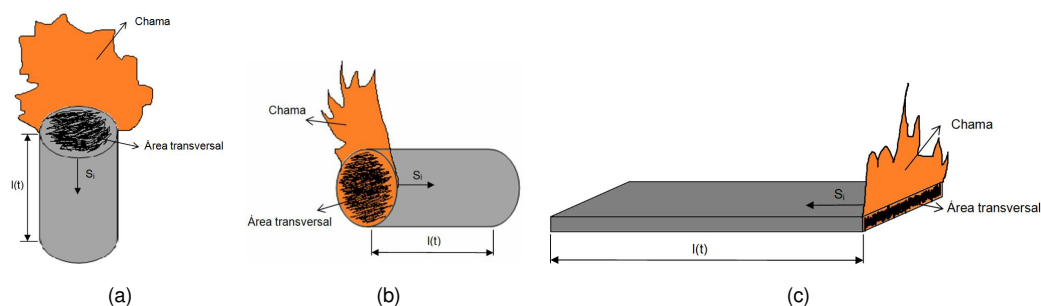


Figura 4.21: Exemplos de velocidade S_i . 4.21a) S_i num grânulo de pé. 4.21b) S_i num grânulo deitado. 4.21c) S_i num grânulo paralelepipedico.

Para as amostras D4 e DT considerou-se como aproximação uma geometria paralelepipedica (Figura 4.21c) com as respetivas dimensões de seção transversal e comprimento l_0 .

A Tabela 4.11 apresenta os valores de velocidade S_i , para cada amostra, calculadas de acordo com o modelo apresentado no capítulo 4.5 e com as aproximações referidas anteriormente.

Tabela 4.11: Resultados de velocidade S_i nas amostras estudadas.

	m_0 (g)	$\frac{dm}{dt}$ (g/s)	l_0 (mm)	S_i (mm)
Amostra D1	0,100	0,0335	8	2,68
Amostra P1	0,100	0,0286	8	2,29
Amostra D2	0,214	0,0571	8	2,13
Amostra P2	0,214	0,0529	8	1,98
Amostra D4	0,435	0,1007	12	2,78
Amostra P4	0,435	0,0942	8	1,81
Amostra DT	3,715	0,2450	102	6,73
Amostra F	3,230	0,2400	102	7,58

No cálculo da velocidade S_R , considerou-se como aproximação todas as condições apresentadas na figura 4.22, incluindo uma geometria paralelepípedica (Figura 4.22g) nas amostras D4 e DT, com as respectivas dimensões e também uma geometria cônica para a amostra P4.

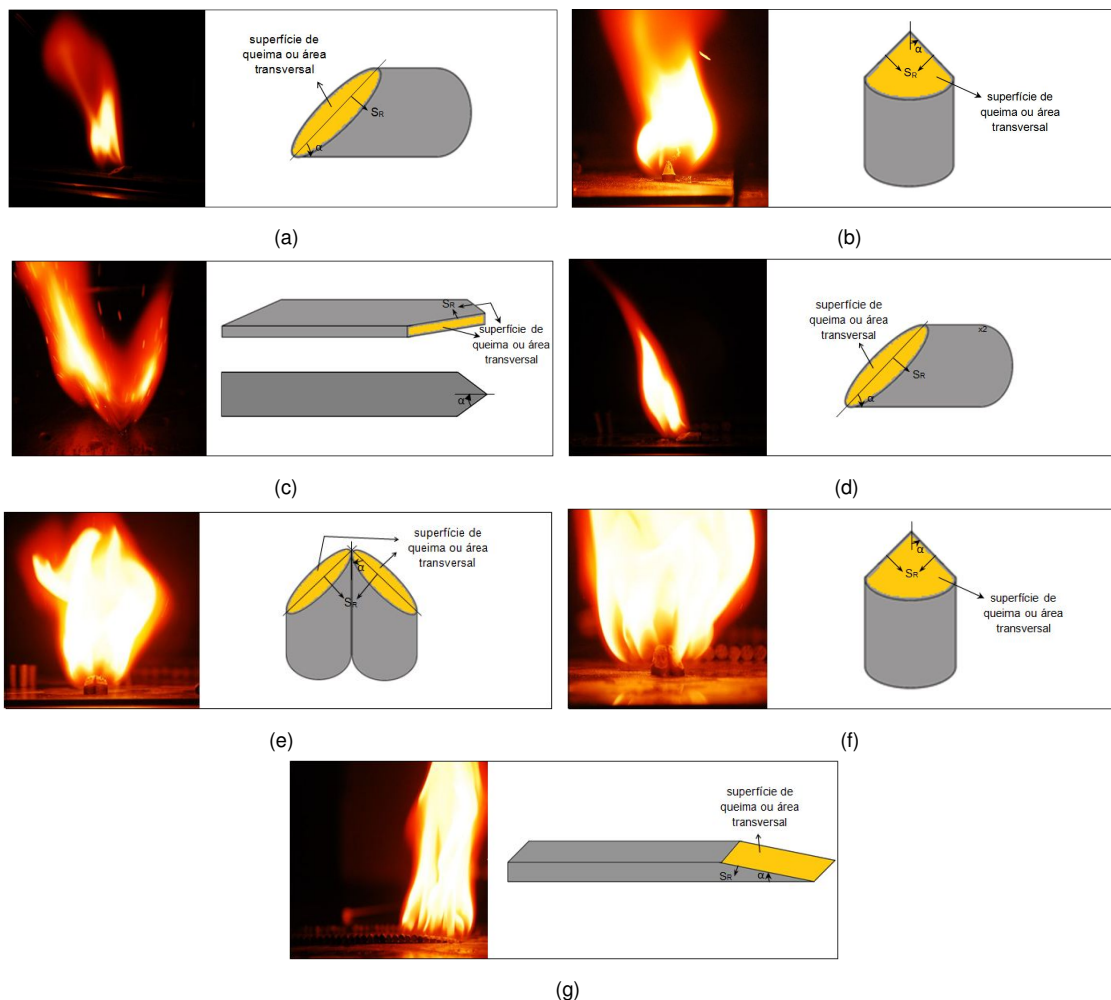


Figura 4.22: As diferentes superfícies de queima e respetiva velocidade S_R . 4.22a) Amostra D1. 4.22b) Amostra P1. 4.22c) Amostra F. 4.22d) Amostra D2. 4.22e) Amostra P2. 4.22e) Amostra P4. 4.22g) Amostra DT.

Observando a Figura 4.22, verifica-se que nas várias amostras a área de queima apresenta uma certa inclinação. No caso das amostras de pé, a queima ocorre em forma de cone (Figuras 4.22c e 4.22e), para as amostras deitadas a superfície de queima é inclinada para um certo valor de α (Figuras 4.22d e 4.22g) e no caso da amostra em fita, a queima ocorre em triângulo (Figuras 4.22c). Uma possível explicação para este efeito pode ser o aspeto morfológico observado no corte transversal efetuado, nomeadamente, para a pólvora em fita, em que se observou placas paralelas inclinadas, aproximadamente, de 45° (Figura 4.3).

A Tabela 4.12 apresenta os valores de velocidade S_R , para cada amostra, calculadas de acordo com o modelo apresentado no capítulo 4.5. Os valores de α foram determinados a partir do *software ImageJ*.

Tabela 4.12: Resultados de velocidade S_R nas amostras estudadas.

	m_0 (g)	$\frac{dm}{dt}$ (g/s)	A_{tr} (mm ²)	α (°)	S_R (mm/s)
Amostra D1	0,100	0,0335	13,80	35,0	1,24
Amostra P1	0,100	0,0286	12,30	35,0	1,19
Amostra D2	0,214	0,0571	27,60	35,0	1,06
Amostra P2	0,214	0,0529	21,60	45,0	1,25
Amostra D4	0,435	0,1007	51,64	27,5	1,03
Amostra P4	0,435	0,0942	44,01	40,0	1,10
Amostra DT	3,715	0,2450	138,20	10,0	0,91
Amostra F	3,230	0,2400	24,50	20,0	5,93

A Tabela 4.13 apresenta os valores característicos de massa das amostras estudadas, taxa de queima, velocidade de propagação de chama experimental, aparente e real.

Tabela 4.13: Resultados obtidos da combustão da pólvora.

	m_0 (g)	$\frac{dm}{dt}$ (g/s)	S_e (mm/s)	S_i (mm/s)	S_R (mm/s)
Amostra D1	0,100	0,0335	-	2,68	1,24
Amostra P1	0,100	0,0286	-	2,29	1,04
Amostra D2	0,214	0,0571	-	2,13	1,06
Amostra P2	0,214	0,0529	-	1,98	1,25
Amostra D4	0,435	0,1007	-	2,78	1,03
Amostra P4	0,435	0,0942	-	1,81	1,10
Amostra DT	3,715	0,2450	6,83	6,73	0,91
Amostra F	3,230	0,2400	8,29	7,58	5,93

Relativamente à taxa de queima, verificamos que existe uma ligeira diferença quando as amostras passam de uma posição de deitado para a posição de pé. Nesta passagem ocorre uma ligeira diminuição da taxa de queima. Pode-se afirmar que esta diminuição prende-se com a forma como a chama aborda a amostra e a irá consumir. A partir da Tabela 4.13, confirma-se esta afirmação, uma vez para as amostras na posição de pé, a área de queima é ligeiramente inferior. Denota-se que a taxa de queima aumenta de forma proporcional com a massa da amostra. Esta afirmação é verdadeira até à amostra P4. Quando passamos para amostras de maior massa, como é o caso da amostra DT verifica-se que a taxa de queima não aumentou

proporcionalmente com a massa. Podemos então referir que a taxa de queima vai aumentando com a massa da amostra mas que a partir de um certo valor de massa a taxa de queima aproxima-se de um certo valor como se pode visualizar no gráfico da Figura 4.23. Isto porque, a velocidade S_R é constante, mas que, ao juntar grânulos a área de queima é alterada.

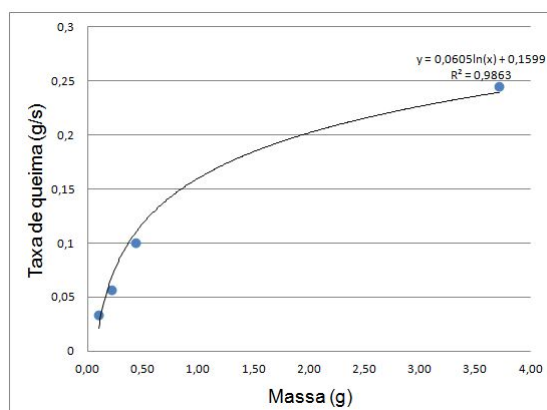


Figura 4.23: Taxa de queima

No que respeita à velocidade de propagação experimental S_e , constatamos que a chama propaga-se com uma velocidade na ordem dos 7 mm/s e 8 mm/s para as amostras DT e F, respetivamente. Comparando as velocidades S_e e S_i para as mesmas amostras, pode-se afirmar que a velocidade que foi determinada a partir das técnicas de visualização é, aproximadamente, a velocidade S_i . Esta aproximação confirma que a velocidade S_e pode ser determinada com base no modelo apresentado no capítulo 4.5.3, permitindo validar o modelo. Relativamente às outras amostras, não se consegue comparar uma vez que não se conseguiu obter as respetivas velocidades experimentais. Mas podemos afirmar que a velocidade S_i para as restantes amostras está compreendida entre 1,8 mm/s e 2,8 mm/s. Verifica-se também que as diferenças que existem entre essas amostras devem-se à taxa de queima, já que dependem diretamente desta.

Em relação à velocidade de propagação real S_R , apuramos que existe uma velocidade típica para cada um dos tipos de pólvora em estudo, nomeadamente, a pólvora multi-perfurada e a pólvora de fita. As velocidades de propagação reais típicas destes tipos de pólvora estão apresentadas na Tabela 4.14. É importante referir que, tanto ao nível morfológico, como de composição química, as amostras apresentaram características diferentes, podendo-se afirmar que os diferentes valores de velocidade S_R obtidos devem-se à sua diferente composição química.

Tabela 4.14: Velocidade real de propagação de chama.

Pólvora	Velocidade S_R (mm/s)
Multi-perfurada	1,1
Fita	6,0

4.6 Caracterização Morfológica após queima

Após a queima de amostras de alguns tipos de pólvora, POL-MULTPERF, POL-TUB-1 e POL-TUB-2, procedeu-se à caracterização morfológica do resíduo resultante. Nesta etapa, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento, equipado com um sistema de EDS, de forma a permitir uma análise química elementar pontual das diferentes fases observadas.

Na Figura 4.24, apresentam-se duas imagens do aspeto geral (150x) da amostra da cinza da pólvora multi-perfurada. As imagens obtidas evidenciam uma textura esponjosa com considerável grau de porosidade, observando-se também zonas relativamente compactas, de aspeto semelhante ao material aglutinante após fusão (por exemplo, a zona 1). Observam-se, igualmente, orifícios arredondados, que corresponderão à libertação gasosa resultante da decomposição da sua matéria orgânica.

Relativamente à composição química, foram realizados ensaios EDS na zona 1 da Figura 4.24a, em que o espectro obtido apresenta-se na (Figura 4.24c). Constatamos que os elementos presentes são, crómio (Cr), chumbo (Pb), cálcio (Ca), potássio (K), silício (Si), alumínio (Al), sódio (Na), ouro (Au) e paládio (Pd). A presença do ouro e do paládio pode atribuir-se, ao facto de a amostra ter sido revestida com uma película fina de uma liga de ouro contendo paládio. Como a espectrometria de FDX-DE não apresentou a presença de crómio e chumbo, pode-se afirmar que estes dois elementos possam ser uma contaminação da amostra cinza da pólvora tubular verde, uma vez que, os ensaios foram realizados com as amostras muito próximas.

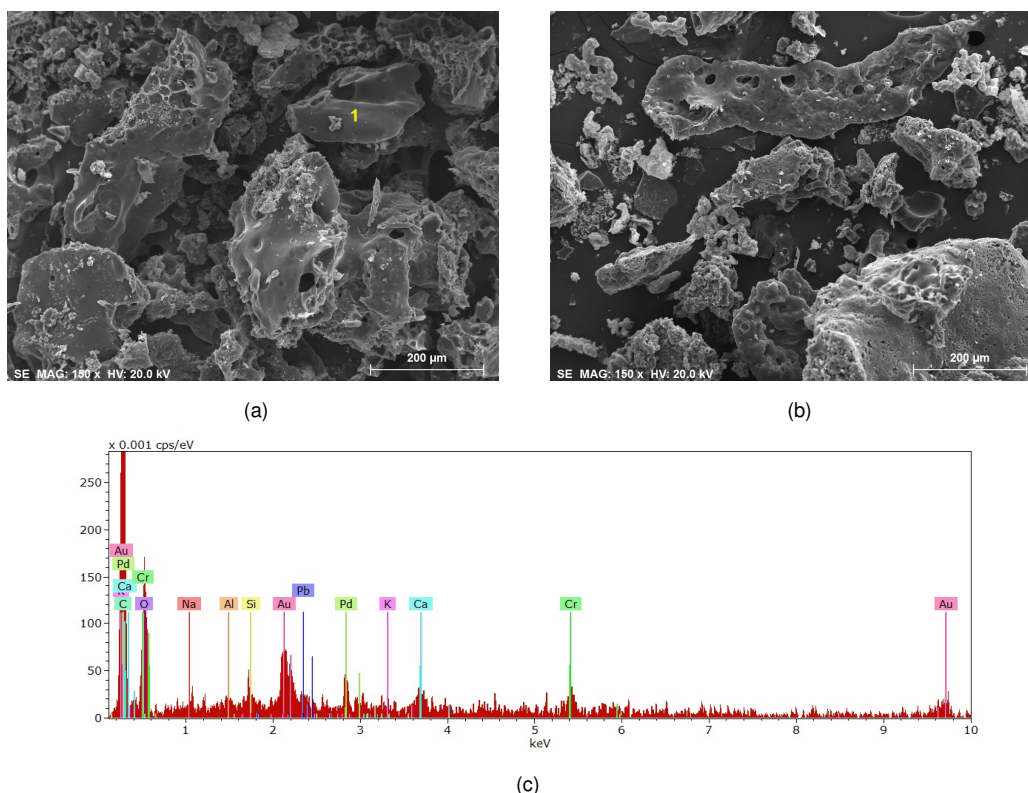


Figura 4.24: Micrografias de MEV da cinza multi-perfurada. 4.24a) Aspeto geral; 4.24b) Aspeto geral; 4.24c) Espectro da zona 1.

A Figura 4.25 representa a micrografia da cinza da pólvora tubular verde, observando-se na Figura 4.25a um aspeto geral da amostra (200x). Na Figura 4.25b apresenta-se uma ampliação da zona circular indicada na Figura 4.25a, e na Figura 4.25d um pormenor de alguns grãos, com uma ampliação de 1000x. Do ponto de vista morfológico, esta amostra apresenta, também, textura esponjosa, e uma porosidade bastante evidente, resultante da libertação gasosa proveniente da decomposição da matéria orgânica. Esta amostra apresenta uma estrutura mais fina relativamente à da amostra anterior (cinza multi-perfurada), não se observando, também, as zonas semelhantes à massa compacta de aglutinante. Foi, ainda, realizado um ensaio EDS na zona 2, obtendo-se uma composição química elementar idêntica à da amostra anterior. Contudo, os teores de crómio e chumbo são, substancialmente, superiores aos obtidos na amostra anterior.

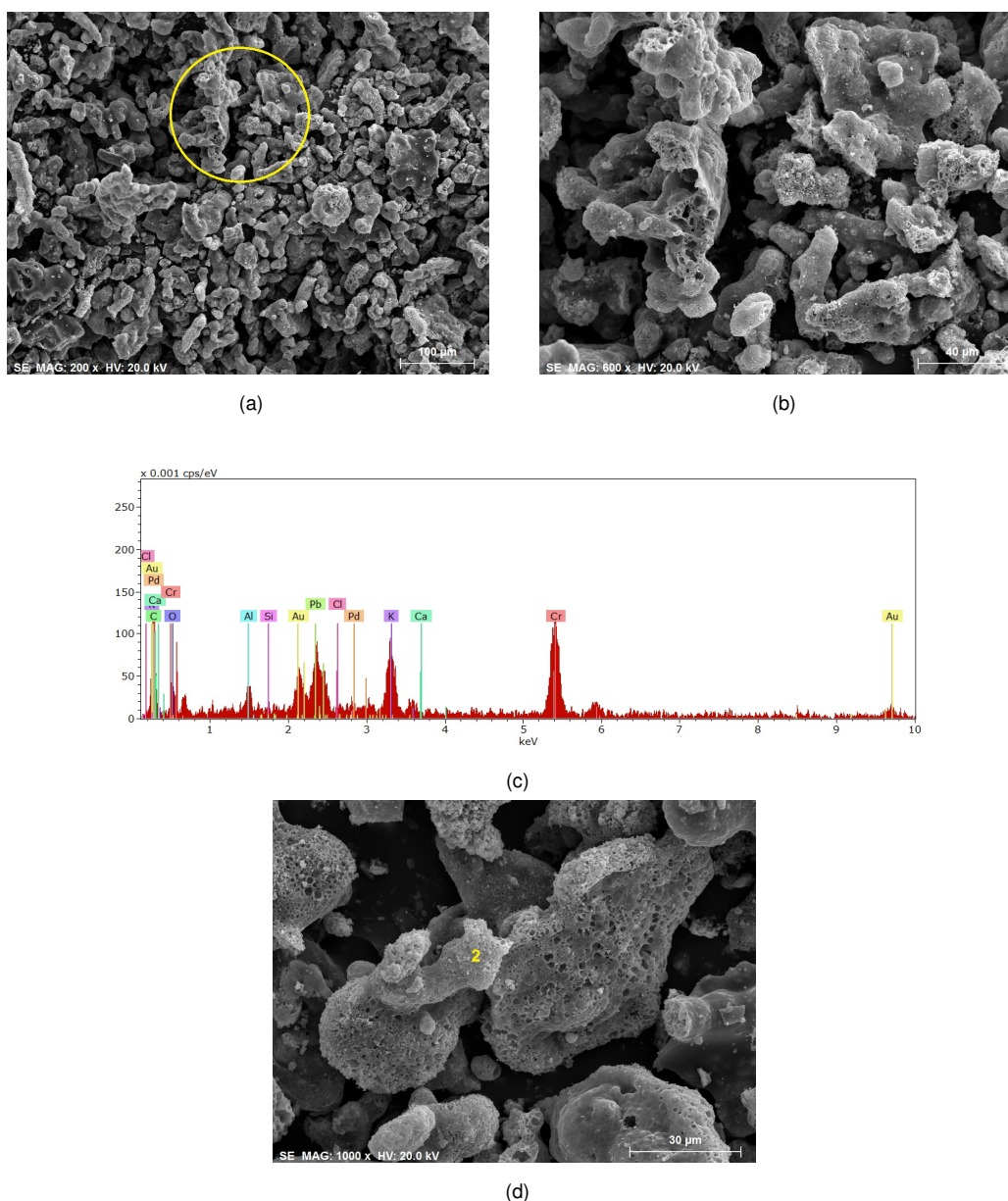


Figura 4.25: Micrografias de MEV da cinza tubular verde (rocket). 4.25a) Aspeto geral; 4.25b) Pormenor da zona circular; 4.25c) Espetro da zona 2; 4.25d) Pormenor dos grãos.

A figura 4.26 representa a micrografia da cinza da pólvora tubular. Na figura 4.26b apresenta-se uma ampliação (150x) da zona circular da Figura 4.26a. Esta amostra apresenta uma morfologia e composição química muito semelhante à observada na amostra de cinza da pólvora multi-perfurada.

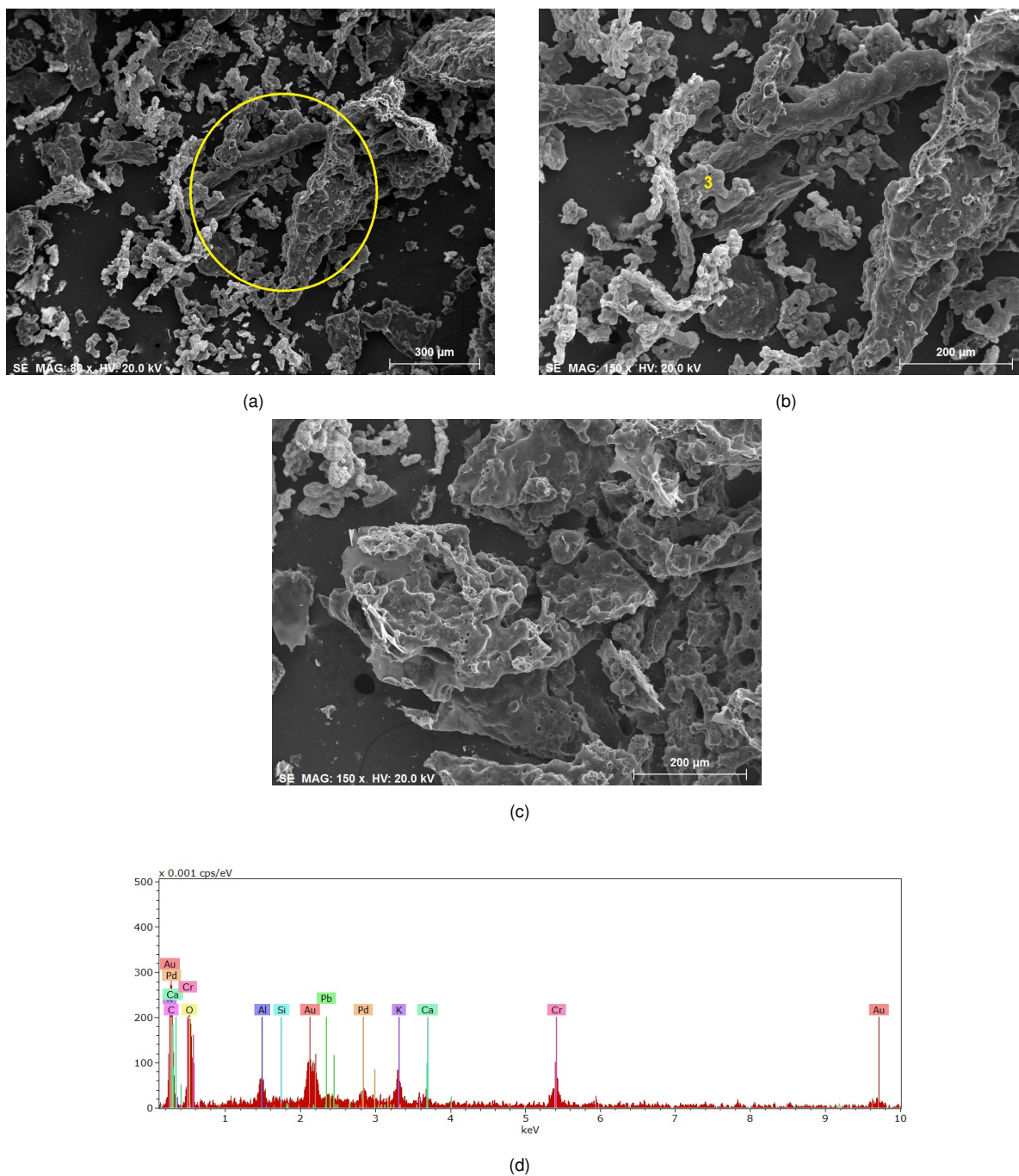


Figura 4.26: Micrografias de MEV da cinza tubular. 4.26a) Aspeto geral; 4.26b) Pormenor da zona circular; 4.26c) Aspeto geral; 4.26d) Espectro da zona 3.

Durante o processo de queima da pólvora tubular verde, formam-se pequenas partículas verdes, que se apresentam na Figura 4.27a. Estas partículas foram analisadas no MEV, cujo aspeto geral se apresenta na Figura 4.27b (ampliação 150x). Morfologicamente, verifica-se que as partículas apresentam uma estrutura alveolar (Figura 4.27c), que corresponde à zona circular da Figura (ampliação 600x). Foi realizado um ensaio EDS na zona 4 e obteve-se o espetro apresentado na Figura 4.27e. Os elementos químicos detetados com maior predominância são o crómio, chumbo, alumínio e potássio. Comparando os espetros das Figuras 4.25 e 4.27, denota-se que, neste caso, a presença de crómio é mais relevante, podendo-se considerar que as partículas em estudo são constituídas, principalmente, por crómio, ou seja, são as partículas portadoras de crómio, que não foram eliminadas pelo processo de combustão.

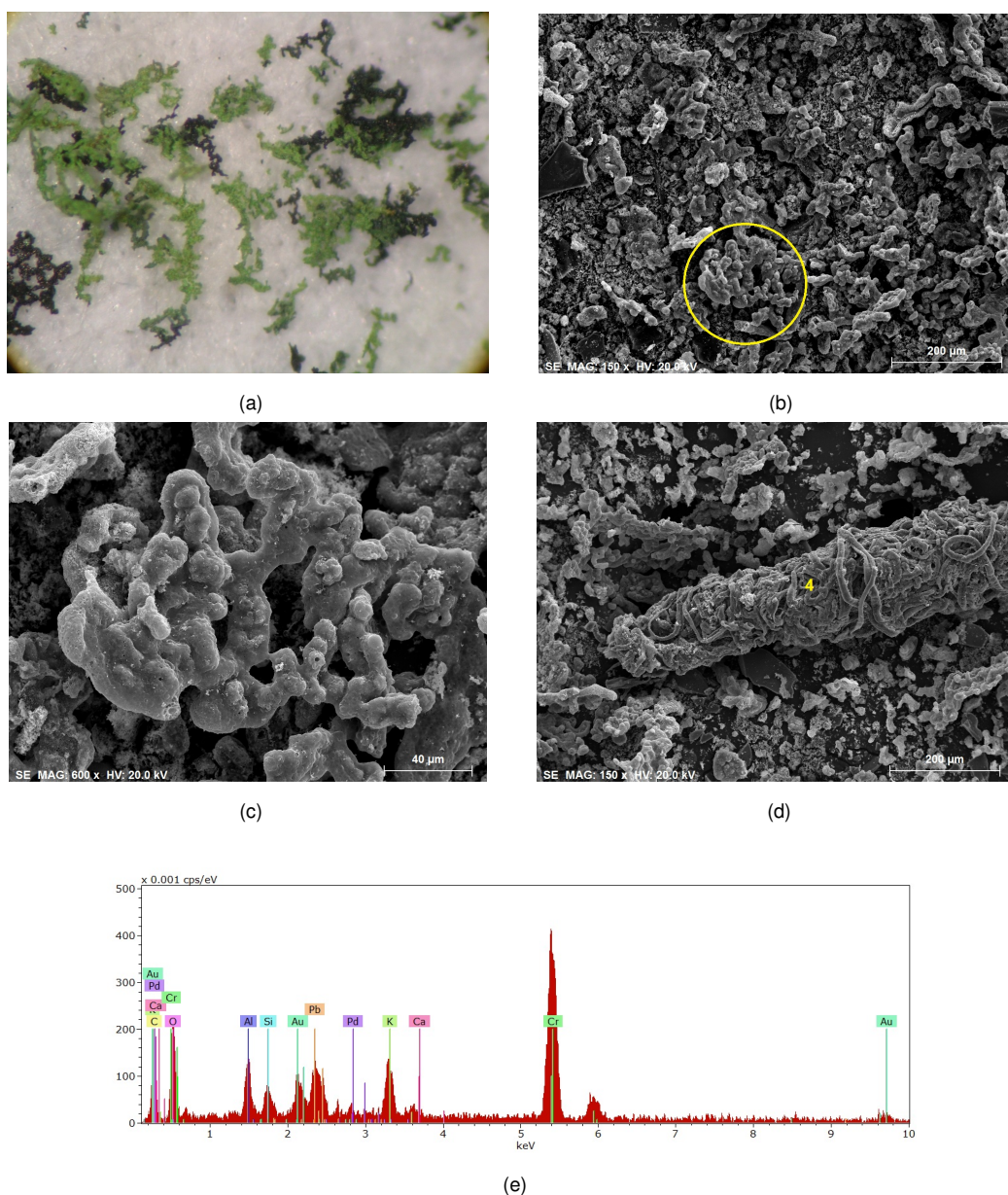


Figura 4.27: Partículas verdes da cinza tubular verde (rocket). 4.27a) Macrografia das partículas verdes; 4.27b) Micrografia de MEV de aspeto geral; 4.27c) Pormenor da zona circular; 4.27d) Micrografia de MEV pormenorizada dos grãos; 4.27e) Espectro da zona 4.

Capítulo 5

Conclusões e trabalho futuro

O objetivo do trabalho realizado foi estudar as características físicas e químicas da pólvora, nomeadamente, alguns tipos de pólvora em que esta se apresenta. Deste modo, pretende-se que este tipo de material possa ter um destino final que apresente um maior valor acrescentado, do que aquele que atualmente lhe é dado.

O estudo teve, como ponto de partida, uma abordagem à caracterização morfológica e química elementar da pólvora, na sua forma tal-qual. De seguida, foi caracterizada a combustão da pólvora, e posteriormente, procedeu-se à caracterização morfológica e química elementar do resíduo resultante da combustão.

A caracterização morfológica da amostra tal-qual foi realizada utilizando uma lupa estereoscópica, e, após a queima da amostra, utilizou-se o microscópio eletrónico de varrimento (MEV). A caracterização química elementar foi efetuada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X - Dispersão de Energia (FDX-DE) e por Espectrometria de Absorção Atómica de chama. Posteriormente, para caracterização da combustão da pólvora quanto à sua taxa de queima, em condições de temperatura e pressão atmosféricas, recorreu-se à medição da perda de massa em tempo real, através de uma balança, e da sua velocidade de propagação de chama, através de técnicas de visualização.

Na primeira fase da caracterização morfológica, importa realçar que todas as amostras pertencem ao grupo dos propelentes de base dupla, sendo consistente com a bibliografia analisada. Esta afirmação é corroborada pela coloração e brilho que apresentam. Relativamente à espectrometria FDX-DE, foi possível verificar a presença substancial de crómio e chumbo na sua composição, nomeadamente na amostra POL-TUB-1, não se refletindo a presença dos mesmos na amostra MULTPERF. Através da espectrometria de Absorção Atómica, quantificou-se os elementos químicos presentes nas amostras, anteriormente identificados por FDX-DE. Verificou-se que os elementos apresentam iguais quantidades na amostra MULTPERF e POL-TUB-2, podendo afirmar-se que as duas amostras são constituídas pelo mesmo material. Comprovou-se, também, que o chumbo e o crómio estão presentes em grandes quantidades nas amostras POL-TUB-1 e FITA.

Quanto à taxa de queima para as amostras em estudo, verificou-se uma evolução quase linear, aliada a uma significativa diminuição da massa. Constatou-se, também, que a taxa de queima aumenta, proporcio-

nalmente, com a massa das amostras, e que se aproxima de um certo valor. Esta aproximação resulta da alteração da sua área de queima aquando da junção de grânulos de pólvora, e da sua constante velocidade S_R . Concluiu-se que as amostras de pólvoras estudadas apresentam um parâmetro muito importante, a sua velocidade real de propagação de chama. A partir do modelo apresentado no capítulo 4.5.2, foi possível determinar esse parâmetro, sendo para a pólvora multi-perfurada: $S_R = 1,1$ mm/s, e para a pólvora de fita: $S_R = 6$ mm/s. Uma das diferenças analisadas foi a sua composição química, em que a pólvora em fita, apresenta valores de chumbo são muito superiores aos verificados na pólvora multi-perfurada, confirmando o fato de apresentarem velocidades reais de propagação diferentes.

Após a queima da pólvora, relativamente à morfologia verificou-se que a amostra POL-TUB-1 apresenta uma estrutura mais fina relativamente à da amostra MULTPERF, e também não se observou, as zonas semelhantes à massa compacta de aglutinante. Relativamente à sua composição química, Comparando os resultados do MEV com a espectrometria FDX-DE, conclui-se que os resultados eram sobreponíveis, ou seja, foram identificados os mesmos elementos químicos, tanto para a amostra POL-TUB-1, como para a MULTPERF. No entanto, através do MEV, nas amostras multi-perfuradas, apresentaram-se o chumbo e crómio, mas que, deve-se essencialmente, à possível contaminação da amostra POL-TUB-1, uma vez que, os ensaios decorreram em zonas muito próximas.

Como trabalhos futuros, propunha a análise dos seguintes pontos:

- A determinação do poder calorífico deste tipo de materiais, que suspeito ser elevada.
- A caracterização química elementar através de outras técnicas, possibilitando uma análise mais minuciosa destes materiais.
- A caracterização física e química de outros tipos de pólvora, de modo a adquirirmos um conhecimento mais alargado acerca deste tipo de materiais.
- Misturar este tipo de material com outro tipo de resíduos para produção de CDR's.
- A caracterização e avaliação desses mesmos CDR's, no âmbito do desempenho energético.

Bibliografia

- [1] F. H. Winter, M. J. Neufeld, and K. Dougherty, "Was the rocket invented or accidentally discovered? some new observations on its origins," *Acta Astronautica*, vol. 77, pp. 131–137, 2012.
- [2] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. Wiley-VCH, 2002.
- [3] M. Joshi, Y. Delgado, P. Guerra, H. Lai, and J. R. Almirall, "Detection of odor signatures of smokeless powders using solid phase microextraction coupled to an ion mobility spectrometer," *Forensic Science International*, vol. 188, pp. 112–118, 2009.
- [4] C. M. Mahoney, G. Gillen, and A. J. Fahey, "Characterization of gunpowder samples using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (tof-sims)," *Forensic Science International*, vol. 158, pp. 39–51, 2006.
- [5] W. A. MacCrehan and M. Bedner, "Development of a smokeless powder reference material for propellant and explosives analysis," *Forensic Science International*, vol. 163, pp. 119–124, 2006.
- [6] (2012, Agosto) <http://www.frtr.gov/matrix2/section2>.
- [7] K.-M. Puna and A. Gallusser, "Macroscopic observation of the morphological characteristics of the ammunition gunpowder," *Forensic Science International*, vol. 175, pp. 179–185, 2008.
- [8] M.W.Becksyead, K. Puduppakkama, P. Thakreb, and V. Yangb, "Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients," *Progress in Energy of Combustion Science*, vol. 33, pp. 497–551, 2007.
- [9] C. de Perre, I. Corbin, M. Blas, and B. R. McCord, "Separation and identification of smokeless gunpowder additives by capillary electrochromatography," *Journal of Chromatography A*, 2012.
- [10] M.G.V.Bastos, "A balística: Uma breve síntese," *Revista-Artilharia*, 2012.
- [11] T. E. A. Villela, *Emprego do queimador em T para a pesquisa de instabilidades de combustão em propelentes sólidos*, 2002.
- [12] C.L.Farrar and D.W.Leeming, *MILITARY BALLISTICS, A Basic Manual*, U. Shrivenham, Ed. Royal Military College of Science, 1983.
- [13] D. E. Carlucci and S. S. Jacobson, *BALLISTICS THEORY AND DESIGN OF GUNS AND AMMUNITION*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [14] P. Thakre and V. Yang, "Solid propellants," *Encyclopedia of Aerospace Engineering.*, 2010.

[15] (2012, Agosto) <http://www.idd-sa-pt>.

[16] P. F. S. Romolo, "Identification of gunshot residue: A critical review," *Forensic Science International*, vol. 119, pp. 195–211, 2001.

[17] (2012, Agosto) <http://balances.com/and/winct.html>.

[18] (2012, Agosto) <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.

